



Evaluation de la fiabilité de boîtiers électroniques QFN à base de nanocomposites LCP/SiO₂ fonctionnalisées

Walide Chenniki

► To cite this version:

Walide Chenniki. Evaluation de la fiabilité de boîtiers électroniques QFN à base de nanocomposites LCP/SiO₂ fonctionnalisées. Automatique. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0107 . tel-01230257

HAL Id: tel-01230257

<https://theses.hal.science/tel-01230257>

Submitted on 18 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Bordeaux

Ecole Doctorale Sciences Physiques et de l'Ingénieur

Laboratoire IMS

Thèse présentée par

Walide CHENNIKI

pour obtenir le titre de

Docteur à l'Université de Bordeaux

Spécialité: Electronique

**Evaluation de la fiabilité de boîtiers électroniques QFN à base de
nanocomposites LCP/SiO₂ fonctionnalisées**

Directeurs de thèse :

Yves OUSTEN - Isabelle BORD MAJEK

Soutenue le 15 juillet 2015

Jury :

Président du jury

Claude PELLET

Professeur, Université de Bordeaux, Laboratoire IMS

Rapporteurs

Sandrine THERIAS

Directrice de Recherche CNRS, Clermont-Ferrand, ICCF

Roland FORTUNIER

Professeur, Saint-Etienne, Ecoles des Mines de Saint-Etienne

Examineurs

Vincent GAUD

Docteur, PDG de Polyrise, Pessac

Thierry CAMPS

Professeur, LAAS-CNRS, Toulouse

Evaluation de la fiabilité de boîtiers électroniques QFN à base de nanocomposites LCP/SiO₂ fonctionnalisés

Résumé : Dans le cadre du développement de boîtiers à cavités pour composants électroniques, les polymères à cristaux liquides (LCP) offrent des propriétés intéressantes capables de rivaliser avec les matériaux en céramique : une faible perméabilité aux gaz, une résistance à haute température, une stabilité thermique et une faible constante diélectrique (3,1 à 1 MHz et 2,8 à 10 GHz). Cette nouvelle génération de thermoplastiques permettra de concurrencer les boîtiers métalliques et céramiques à cavité plus coûteux et de s'ouvrir à de nouvelles applications comme l'imagerie médicale par exemple.

Dans ce contexte, nous proposons une technique de fonctionnalisation de nanoparticules minérales (via procédé Sol-Gel) et leur incorporation à la matrice polymère afin de modifier ces propriétés mécaniques (Module de Young et CTE) et son anisotropie. La fiabilité de boîtiers est évaluée à l'aide de simulations thermomécaniques. Le but est d'établir un lien entre les propriétés mécaniques des composites à base de LCP et la durée de vie des boîtiers électroniques. Le développement de capots optiques pour ces boîtiers est aussi étudié afin d'obtenir une filtration dans la proche infrarouge pour des applications dans le secteur de la téléphonie mobile.

Mots clés : Composites, nanoparticules, sol-gel, fiabilité, thermoplastique, boîtiers

Evaluation of the reliability of electronic packages QFN-based on nanocomposites LCP / SiO₂ functionalized

Abstract : As part of the development of cavities packages for electronic components, Liquid Crystal Polymers (LCP) offer interesting properties and compete with ceramic materials: low gas permeability, high temperature resistance, thermal stability and low dielectric constant (3.1 to 2.8 for 1 MHz and 10 GHz). This new generation of thermoplastic will compete with classic packages more expensive and open to new applications such as medical imaging for example.

In this context, we propose an original approach of mineral nanoparticles functionalization (via sol-gel process) and their incorporation into the polymer matrix to modify the mechanical properties (Young's modulus and CTE) and the anisotropy. Packaging reliability is assessed using thermomechanical simulations. The goal is to establish a link between the mechanical properties of composites based on LCP and the characteristic lifetime of the package. The development of optical covers for these packages is also study to obtain a filter in the near infrared for applications in the mobile phone sector.

Keywords : Composites, nanoparticles, sol-gel, reliability, thermoplastic, packages

Unité de recherche

[Laboratoire IMS, UMR 5218, et 451 cours de la libération, Bâtiment A31, 33400 Talence]

*"Il n'existe que deux choses infinies,
l'univers et la bêtise humaine... mais
pour l'univers, je n'ai pas de certitude
absolue."*

Albert Einstein, Mathématicien,
Physicien, Scientifique (1879 - 1955)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Claude Pellet, directeur de l'IMS, ainsi que Laurent Bechou, chef d'équipe de l'équipe EDMINA, pour leur accueil au sein de leur unité de recherche.

Je remercie sincèrement mon directeur de thèse Yves Ousten, professeur à l'Université de Bordeaux pour sa fiabilité durant ces années. Je tiens également particulièrement à remercier Isabelle Bord-Majek pour son expérience, ses conseils, sa disponibilité et son soutien scientifique et personnel, qui m'ont été d'une grande aide et sans qui, je ne serai pas arrivé jusqu'ici aujourd'hui.

Mes remerciements vont également Madame Sandrine Therias, directrice de recherche CNRS à l'ICCF de Clermont-Ferrand, et Monsieur Roland Fortunier pour l'intérêt porté à ces travaux en acceptant de participer à ce jury.

Je remercie vivement Vincent Gaud, docteur et PDG de Polyrise situé à Pessac, non seulement pour avoir pris part à ce jury, mais surtout pour sa rigueur scientifique et l'attention dont il a fait preuve à mon égard tout au long de ces travaux. Je remercie également pour son aide précieuse Mélanie Louarn, ingénieur à Polyrise, qui a aussi aidé et suivi activement la progression de mes recherches.

Je remercie également l'ensemble des enseignants, doctorants de l'IMS qui ont été présent durant ces années de thèse.

Je remercie l'intégralité des partenaires et leurs équipes faisant partie du projet MICROPLAST : Polyrise (Pessac), SERMA (Grenoble), SETUP Performance (Lyon), INSA de Lyon, ...

Enfin, je remercie mes proches : Audrey B., Michael K., Sophie B., Cyril B., William L., Yannick B., Mathieu D., Richard M., Aurore, Alex ; pour leur soutien et leur présence à mes côtés. Je remercie également l'intégralité de ma famille sur qui je pourrai également toujours compter.

Table des matières

Introduction générale	10
------------------------------	-----------

Chapitre I : Etat de l'art et innovations	13
--	-----------

I. Les boîtiers électroniques	13
--------------------------------------	-----------

1. Historique	13
2. Boîtiers électroniques à cavité	14
3. Les boîtiers Quad Flat No-lead (QFN)	15
a) Généralités	15
b) Avantages des QFN plastiques	15
c) Inconvénients des QFN plastiques	16

II. Polymère à cristaux liquides (LCP)	16
---	-----------

1. Généralités	16
2. Structure moléculaire	17
3. Transformation du plastique	18
4. Propriétés	19

III. Les matrices pour composite	20
---	-----------

1. Généralités	20
2. Classification des composites	21
3. Les nanocomposites à matrice organique	21
a) Les matrices thermodurcissables	22
b) Les matrices thermoplastiques	22
4. Les nanoparticules	22
a) Généralités	22
b) Incidence de la taille des particules	23
c) Risque sur la santé	24
d) Nanoparticules dans une matrice polymérique	25

IV. Fonctionnalisations chimiques des nanoparticules	25
---	-----------

1. Procédé Sol-Gel	26
2. Greffage par des silanes	27
3. Fonctionnalisations	28
a) Par groupement hydroxy	28
b) Par acide sulfonique	30
c) Par un acide sulfonique alkyl via l'oxydation des groupements thiol de surface	31
d) Par un acide sulfonique phenylalkyl via hydrolyse	31
e) Par acide perfluorosulfonique	32

f) Par le poly(styrène) -----	33
V. Traitement de surface des nanoparticules -----	35
1. Comparaison de différents traitements-----	35
2. Exemple d'application d'un traitement dans une matrice polymérique -----	36
Conclusion -----	37
 Chapitre II : Modification de LCP par incorporation de nanoparticules minérales-----	 39
I. Propriétés diélectriques des thermoplastiques chargés-----	39
1. Contribution à la polarisation et loi des mélanges -----	40
a) Loi de Lorentz-Lorenz-----	42
b) Modèle de milieu effectif : loi de Maxwell-Garnett-----	42
c) Modèle de milieu effectif approximatif : loi de Bruggeman -----	43
2. Incorporation de charges dans le polymère -----	43
a) Propriétés diélectriques des charges-----	43
b) Effet de l'incorporation des nanoparticules dans les polymères LCP sur la permittivité-----	44
 II. Fonctionnalisation chimique des nanoparticules de dioxyde de silice SiO₂ -----	 46
1. Généralités sur la silice -----	46
2. Techniques de caractérisations des particules fonctionnalisées -----	47
a) Diffusion dynamique de la lumière -----	47
b) Analyse thermogravimétrique -----	47
c) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier -----	48
3. Fonctionnalisations chimiques -----	49
a) Hydroxyl/methyl SiO ₂ -----	50
i. Synthèse-----	50
ii. Caractérisation FTIR -----	51
iii. Caractérisation ATG -----	53
b) Phényl SiO ₂ -----	54
i. Synthèse-----	55
ii. Caractérisation FTIR -----	55
iii. Caractérisation ATG -----	56
c) Acide sulfonique SiO ₂ -----	56
i. Synthèse-----	57
ii. Caractérisation FTIR -----	57
iii. Caractérisation ATG -----	58
 III. Composite LCP/nanoparticules SiO₂ -----	 59
1. Extrusion thermique-----	60
2. Choix des nanocomposites -----	60
3. Techniques de caractérisation des composites -----	61
a) Microscopie Electronique par Balayage -----	61

b)	Essai de traction	61
c)	Analyse mécanique dynamique	62
d)	Dilatométrie	63
4.	Caractérisation des nanocomposites extrudés	64
a)	LCP seul	64
b)	LCP chargé SiO ₂ non fonctionnalisée	64
c)	LCP chargé SiO ₂ fonctionnalisée OH/CH ₃	65
d)	LCP chargé SiO ₂ fonctionnalisée Ph	66
e)	LCP chargé SiO ₂ fonctionnalisé SO ₃ H	67
f)	Conclusion	68
5.	Caractérisation par Essai de traction	68
6.	Caractérisation par Analyse mécanique dynamique (DMA)	69
7.	Caractérisation par dilatométrie	71
8.	Force d'adhésion	72
9.	Reprise en eau	73
10.	Récapitulatif des caractérisations	74
Conclusion		75
 Chapitre III : Simulation thermomécanique de boîtiers de type QFN à base de composites LCP		
I. Methodologie d'Evaluation de la fiabilité d'un assemblage par simulation		78
1.	Modèle de Darveaux	78
2.	Modèle d'Anand	80
II. Evaluation de la durée de vie du boîtier QFN 7x7 – 32 leads		81
1.	Modélisation des boîtiers QFN 7x7 - 32 leads	81
a)	Paramètres géométriques du boîtier QFN 7x7 - 32 leads	82
b)	Observations de la structure du joint de brasure	82
2.	Modélisation du boîtier sous Ansys Worbench 14.0	83
a)	Construction géométrique	83
b)	Paramètres d'Anand et coefficient de Darveaux de la brasure	84
c)	Propriétés des matériaux	84
d)	Maillage	86
3.	Simulation thermomécanique d'un QFN 7x7 -32 leads	87
a)	Profil de température du cyclage thermique	87
b)	Résultats de simulation	88
4.	Comparaison aux résultats expérimentaux	89
5.	Influence des propriétés mécaniques et thermiques du boîtier sur sa durée de vie	91
a)	Effet du module de Young du LCP	92
b)	Effet du CTE du LCP	92
c)	Effet cumulé du module de Young et du CTE	93
d)	Effet du profil de température	94
e)	Effet cumulé du profil de température et du module de Young	94
f)	Effet cumulé du profil de température et du CTE	95

6.	Influence de la taille du boîtier -----	96
7.	Résultats de simulations -----	98
III.	Détermination des propriétés optimales du LCP -----	102
1.	Plan d'expérience -----	102
2.	La méthodologie de Taguchi -----	102
3.	Mise en application de la méthode de Taguchi -----	103
	Conclusion -----	106
 Chapitre IV : Développement de couches minces pour capots plastiques avec fonction de filtration infrarouge -----		110
I.	Bibliographie -----	111
1.	Spectroscopie d'absorption UV-visible -----	112
2.	Matériaux inorganiques -----	112
a)	Matériaux commerciaux -----	112
b)	Matériaux développés en laboratoire de recherche -----	113
3.	Matériaux organiques -----	116
II.	Intégration des colorants dans un vernis de type sol-gel -----	118
1.	Coefficient d'extinction molaire -----	118
2.	Dépôts Sol-Gel -----	119
a)	Procédure d'intégration du colorant -----	120
b)	Colorant intégré au vernis Sol-Gel -----	121
3.	Tests de compatibilité -----	124
III.	Encapsulation des colorants -----	128
1.	Théorie -----	129
2.	Synthèse des nanocapsules -----	130
3.	Optimisation de la synthèse -----	131
a)	Protocole -----	131
b)	Caractérisation -----	131
c)	Conclusion -----	133
	Conclusion -----	134
 Conclusion générale -----		136
 Références bibliographiques -----		140

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs années, l'électronique est omniprésente dans notre environnement et ce quel que soit le domaine considéré: l'aéronautique, la sécurité, les communications, l'éducation ou encore les loisirs. Le développement de nouveaux systèmes électroniques est motivé par un besoin de miniaturisation des composants et une augmentation du nombre des fonctionnalités dans le but de satisfaire les demandes du marché.

La conception, l'étude et la caractérisation des boîtiers électroniques qui comprennent une grande variété de technologies sont considérées comme une discipline majeure dans le domaine de l'ingénierie électronique. Le boîtier a pour fonction principale la connexion électriques des circuits intégrés (ou puces) ainsi que leur protection contre les dommages mécaniques, les poussières, les rayonnements ou encore les décharges électrostatiques. Les boîtiers imposent différents types de critères de conception suivant l'application : l'aéronautique, le spatial, l'électronique grand public et les systèmes militaires ne nécessitent pas le même cahier des charges.

Dans les années 1960, tous les boîtiers avaient une cavité (métallique ou céramique). La très grande majorité des boîtiers pour puces est, de nos jours, surmoulée avec des résines thermodurcissables, donc sans cavité. Or il existe toute une catégorie de puces et d'applications, dont le haut débit numérique qui exige une cavité (toutes tailles confondues du « wafer level » au sous-système SIP, System-In-Package).

Le tissu industriel et de R&D, de la région Rhône-Alpes est très largement impliqué dans ces sujets, les boîtiers surmoulés étant du ressort des industriels asiatiques. Par ailleurs, de nombreux acteurs nationaux, du monde des capteurs, sont aussi très intéressés par les boîtiers à cavité puisque les capteurs optiques nécessitent des fenêtres transparentes qui sont actuellement en verre et dont le traitement est onéreux.

Le marché des boîtiers à cavité est évalué à 2 milliards de dollars : près de 1 milliard pour les seules céramiques de KYOCERA et NTK (Japon), 200 millions pour SCHOTT en Allemagne, une forte proportion pour des assemblages métalliques, une plus petite pour des boîtiers plastiques classiques (résines de surmoulage) et, pour le moment, une partie limitée pour des résines thermoplastiques (à base de polymères à cristaux liquides), faute de performances suffisantes.

En effet, les polymères à cristaux liquides (LCP) possèdent certain inconvénient tels que l'anisotropie présente dans le matériau ou une mauvaise adhésion au métal. Mais ils peuvent aussi permettre d'obtenir des boîtiers électroniques avec un faible coût, une masse faible, une compacité et une herméticité intéressante. Les matières organiques disposent d'une faible masse, sont compatibles avec l'intégration multicouche, et sont généralement moins coûteux que les céramiques et les métaux. Les LCP, sont des matières organiques émergentes,

ayant une perméabilité similaire au verre et pouvant être utilisés pour la construction de cavités quasi hermétiques.

C'est dans le cadre du projet FUI MICROPLAST, labellisé par les deux pôles de compétitivité MINALOGIC et PLASTIPOLIS de la Région Rhône-Alpes, que la thèse a été réalisée. Les différents participants du projet sont : NOVAPACK (situé à Morestel et leader du projet), ACUIPLAST (situé à Morestel), SERMA Technologies (situé à Grenoble et Pessac), STMicroelectronics (situé à Grenoble), Université de Savoie, IMP de Lyon, SET UP Performance (situé à Frontonas), POLYRISE (situé à Pessac), ROCTOOL (situé à Le Bourget du Lac) et le laboratoire IMS de Bordeaux. Ce projet, d'une durée initiale de 36 mois a débuté en 2011 et doit se terminer en 2015 (une année supplémentaire a été attribuée). Le budget global du projet s'élève à 3,2 millions d'euros. Ce projet a pour but le développement de nouveaux matériaux thermoplastiques à base de LCP (et de leurs procédés de transformation), pour des applications packaging à cavité (boîtiers de type Quad Flat No-lead - QFN).

Cette nouvelle génération de thermoplastiques permettra de concurrencer les boîtiers métalliques et céramiques à cavité plus coûteux et de s'ouvrir à de nouvelles applications comme l'imagerie médicale par exemple.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre concerne l'état de l'art des boîtiers électroniques, en particulier les QFN. Les polymères à cristaux liquides sont présentés dans le cadre de leur utilisation en tant que matériau de base des boîtiers électroniques. Les voies possibles d'amélioration de la matrice LCP en termes de matériaux sont passées en revue, notamment l'ajout de particules de silice. Différentes voies de fonctionnalisation de la silice sont ensuite présentées.

La fonctionnalisation des nanoparticules minérales (procédé Sol-Gel) et leur incorporation à la matrice polymère (durant l'extrusion thermique) sont ensuite présentées au chapitre 2.

La fiabilité des boîtiers QFN réalisés à base des matériaux développés durant l'étude est évaluée à l'aide de simulations thermomécaniques. Le but est d'établir un lien entre les propriétés mécaniques des composites à base de LCP et la durée de vie des boîtiers électroniques. Cette étude fait l'objet du chapitre 3.

Enfin le chapitre 4 se focalise sur le développement de couches à propriétés optiques particulières pour capots plastiques.

Chapitre I : Etat de l'art et innovations

Ce premier chapitre présente le contexte et les objectifs de cette thèse. Les boîtiers (packaging) dans le domaine de la micro-électronique ont une importance capitale dans la protection des circuits intégrés. Parmi ces boîtiers, les boîtiers à cavités sont particulièrement intéressants, voire indispensables pour certaines applications, comme les capteurs optiques. L'étude dans cette thèse portera en particulier sur les boîtiers QFN (Quad Flat No-lead) qui sont des composants CMS (Composant Monté en Surface) largement utilisés.

Afin de combler les inconvénients des matériaux plastiques pour les applications en électronique, nous nous intéressons à un matériau thermoplastique innovant: le polymère à cristaux liquides (LCP). Ce polymère possède des propriétés particulièrement intéressantes pour le packaging telles qu'une faible permittivité (3,1 at 1 MHz and 2,8 at 10 GHz), une faible perméation aux gaz ainsi qu'à l'humidité et une haute résistance thermique.

Cependant le LCP présente aussi des inconvénients majeurs : une mauvaise adhésion sur les métaux et des propriétés mécaniques anisotropes (notamment coefficient de dilatation thermique (CTE) et module de Young) induisant ainsi une fragilité potentielle du matériau pouvant conduire à des problèmes de fiabilité de l'ensemble.

Pour pallier à ce problème d'anisotropie, l'ajout de particules inorganiques dans la matrice polymérique en LCP est étudié. Afin d'améliorer l'adhésion métal/polymère mais aussi la dispersion des particules dans le LCP, ces particules sont fonctionnalisées en surface. Ce premier chapitre présente l'état de l'art sur l'ajout de particules minérales dans une matrice polymère et leurs fonctionnalisations chimiques.

I. LES BOITIERS ELECTRONIQUES

La conception, l'étude et la caractérisation des boîtiers électroniques qui comprennent une grande variété de technologies sont considérées comme une discipline majeure dans le domaine de l'ingénierie électronique. Le boîtier a pour fonction principale la connexion électriques des circuits intégrés (ou puces) ainsi que leur protection contre les dommages mécaniques, les poussières, les rayonnements ou encore les décharges électrostatiques. Les boîtiers imposent différents types de critères de conception suivant l'application : l'aéronautique, le spatial, l'électronique grand public et les systèmes militaires ne nécessitent pas le même cahier des charges.

1. Historique

Différents types de boîtiers existent, classés par des normes développées par des organismes comme l'IPC (« Institute for Interconnection and Packaging Electronic Circuits ») et le JEDEC (« Joint Electron Device Engineering Council »). La majorité des boîtiers sont à broches traversantes ou montés en surface.

Jusqu'au début des années 90, les boîtiers à broches traversantes représentaient la majorité des boîtiers développés. Au cours des années 90, les composants montés en surface (CMS) sont devenus majoritaires, en particulier les boîtiers de type LCC (Leadless Chip Carrier), QFP (Quad Flat Package), SO (Small Outline). D'autres boîtiers ont pris une place de plus en plus importante telle que les QFN (Quad Flat No- Lead), les HVQFN (Heat sink- thin quad flat pack No-Lead), les BGA (Ball Grid Array) et les CSP (Chip Scale Package). Pour des raisons économiques et de miniaturisation, les boîtiers de type WLP (Wafer Level Package) commencent à prendre de la place sur le marché des boîtiers. La technologie WLCSP (Wafer Level Chip Scale Package) fait référence à la technologie de packaging d'un circuit intégré pour lequel le composant final a la même taille que le circuit intégré. Ainsi une grande partie des étapes de fabrication du composant sont effectuées à la « fonderie » lors de la fabrication du circuit intégré.

Un boîtier est souvent composé d'une seule puce (« single chip package »), le circuit est connecté électriquement et thermiquement à un substrat métallique appelé « leadframe ». Ce substrat déploie les contacts sur une carte pour assurer la connexion.

2. Boîtiers électroniques à cavité

Si historiquement, dans les années 60, tous les boîtiers avaient une cavité (et étaient quasiment tous métalliques ou céramiques), la très grande majorité des boîtiers pour puces est aujourd'hui surmoulée (avec des résines thermodurcissables) et donc sans cavité. Or il existe toute une catégorie de puces et d'applications, dont le haut débit numérique qui exige une cavité (toutes tailles confondues du « wafer level » au sous-système SIP, System-In-Package).

Le besoin de boîtiers à cavité est particulièrement pertinent pour les capteurs optiques, qui ont besoin d'une fenêtre transparente et d'une protection contre les chocs mécaniques et contre les poussières. Généralement, cette vitre transparente assure surtout une fonctionnalité optique (par exemple filtre IR pour les caméras CMOS ou CCD grand public pour téléphone mobile). Ces applications sont très diversifiées et concernent des applications de masse où les contraintes de coût sont constamment présentes.

Le marché des boîtiers à cavité est évalué à 2 milliards de dollars, dont quasiment 1 milliard pour les seules céramiques de KYOCERA et NTK, et 200 millions pour SCHOTT en Allemagne, une forte proportion pour des assemblages métalliques et une petite proportion pour des boîtiers plastiques classiques (résines de surmoulage) et, pour le moment, une partie limitée pour des résines thermoplastiques innovantes basées sur les polymères à cristaux liquides (LCP), ceci, faute de performances suffisantes de ces matières telles qu'aujourd'hui disponibles dans le commerce.

Ainsi donc, pour développer ces importants marchés potentiels, des compétences de chimie, de transformation des matériaux et de dépôts minces sont nécessaires.

3. Les boîtiers Quad Flat No-lead (QFN)

a) Généralités

Dans le cadre du projet MICROPLAST et donc de cette thèse, notre étude se focalise sur les boîtiers de type QFN (Quad Flat No-lead). Ces boîtiers ont pour avantages une bonne dissipation thermique. Un boîtier QFN permet l'encapsulation d'une ou plusieurs puces. C'est un composant CMS (Composant Monté en Surface) ou SMT en anglais, c'est-à-dire qu'il suffit de le braser sur un circuit imprimé pour qu'il soit fonctionnel, contrairement à une puce nue qui nécessite une étape de collage puis de câblage. D'autres variantes de QFN sont connues sous le nom de MLPQ (Micro Leadframe Package Quad) et QFP (Quad Flat Package), Leadless Plastic Chip Carrier (LPCC) ou LFCSP (lead frame Chip Scale package) ou encore MCC (Micro Chip Carrier) et MLF (Micro Lead Frame package).

Les QFN sont dédiés à de faibles nombres d'entrées-sorties, c'est-à-dire communément de 6 à 80, bien que quelques applications apparaissent à plus de 100 sorties. Il existe deux grandes familles de QFN dont la différence fondamentale provient de la méthode utilisée pour fermer le boîtier: les boîtiers surmoulés et les boîtiers avec cavité à air. La Figure I-1 illustre un QFN 5x5 - 32 leads (5mm sur 5mm).

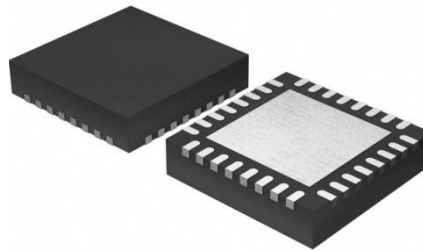


Figure I-1: QFN 5x5 - 32 leads

b) Avantages des QFN plastiques

L'un des avantages des boîtiers de type QFN en plastique provient de leurs dimensions. Les petites tailles de QFN sont plus difficiles à mettre en œuvre avec un matériau céramique. L'écartement des pattes ou la taille du boîtier, sont régies par une norme internationale : JEDEC MO220J. Ainsi le design des circuits imprimés sur lesquels les QFN sont fixés par les assembleurs est grandement simplifié. Les matériaux plastiques, bien que moins performants en termes d'absorption d'humidité ont un coût extrêmement inférieur aux matériaux céramiques comme l'alumine (Al_2O_3). De ce fait, leur utilisation dans la conception d'un boîtier conduit à un coût négligeable face au coût du circuit imprimé. Les coûts annexes sont aussi limités. En effet, l'encapsulation des circuits à l'intérieur des boîtiers plastiques de type QFN est un procédé parfaitement maîtrisé permettant une production en très grande série (via injection ou moulage) et ainsi une forte réduction du coût par pièce.

c) Inconvénients des QFN plastiques

Les boîtiers de type QFN sont fabriqués principalement à partir de matériaux plastiques. Contrairement aux matériaux céramiques très peu perméables à l'humidité, les boîtiers plastiques absorbent l'humidité. Un boîtier chargé d'humidité peut entraîner plusieurs problèmes. Par exemple, les matériaux de la puce encapsulée ou le « leadframe » du boîtier peuvent s'oxyder et détériorer les performances du circuit final. De plus, lors de la brasure du boîtier sur le circuit imprimé, il est possible que l'intégrité physique du boîtier soit atteinte, la vapeur d'eau ayant un fort facteur d'expansion (effet pop-corn). Toutefois, en utilisant une résine adaptée pour coller la puce à l'intérieur du boîtier ainsi que des boîtiers surmoulés, l'absorption d'humidité peut être limitée.

Ces boîtiers en fonction de leur robustesse à l'absorption d'humidité peuvent alors répondre à la classification MSL (Moisture Sensitivity Level) définie par la norme JEDEC J-STD-020. Un boîtier MSL1 peut être stocké durant un temps illimité avec une température inférieure à 35°C et un taux d'humidité inférieur à 85%. Les boîtiers MSL2, 3 ou 4 devront être stockés avant assemblage dans des conditions plus contraignantes (sous azote, sous vide...) pour l'assembleur.

Afin de pallier ce type d'inconvénient des recherches sur des matériaux plastiques alternatifs sont nécessaires.

II. POLYMERES A CRISTAUX LIQUIDES (LCP)

Les polymères à cristaux liquides (LCP) répondent au cahier des charges des boîtiers électroniques: un faible coût, une masse faible, et une bonne herméticité [AIH08][CHE06]. Les matières organiques ont en effet une faible masse, sont compatibles avec l'intégration multicouche, et sont généralement moins coûteux que les céramiques et les métaux. Les LCP, sont des matières organiques émergentes, ayant une perméabilité similaire au verre et pouvant être utilisés pour la construction de boîtiers quasi hermétiques.

1. Généralités

La cristallinité liquide dans les polymères peut se produire soit par dissolution d'un polymère dans un solvant (polymères à cristaux liquides « lyotropes »), soit par échauffement d'un polymère au-dessus de son point de fusion ou de transition vitreuse (polymères à cristaux liquides thermotropes). Les polymères à cristaux liquides sont présents, le plus souvent, sous forme liquide ou solide [CAL07]. Sous forme solide, le meilleur exemple d'un LCP est l'aramide commerciale connue sous le nom de Kevlar, dont la structure moléculaire est représentée Figure I-2. Sa structure chimique est composée de cycles aromatiques substitués liés linéairement par des groupes amides. De la même manière, plusieurs séries de LCP thermotropes ont été produits commercialement par plusieurs sociétés (par exemple, VECTRAN / TICONA).

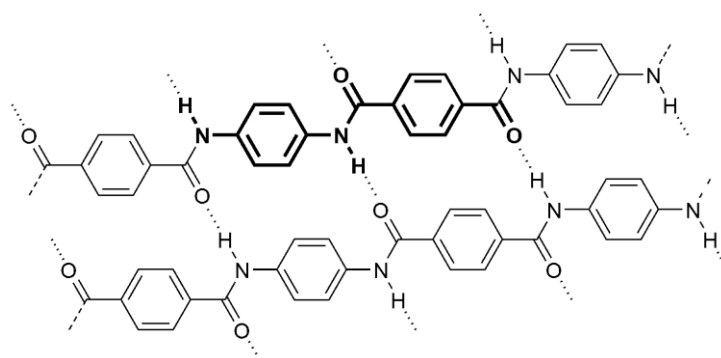


Figure I-2: Structure moléculaire du kevlar

La première exploitation commerciale des LCP a été un polymère à partir duquel la société DuPont a mis au point les fibres de Kevlar en 1965. L'entreprise CELANSESE a développé un LCP thermotrope (transformable par fusion) au milieu des années 1970 et a commercialisé la famille des résines Vectra en 1985.

Un nombre élevé de LCP, produit dans les années 1980, affiche de l'ordre au niveau moléculaire lors de la phase de fusion analogue à celle présent dans les cristaux liquides non polymériques.

Aujourd'hui, les LCP peuvent être traités en fusion sur un équipement classique avec une excellente reproductivité des détails du moule. En effet, la grande facilité de fabrication de LCP est un avantage concurrentiel important par rapport aux autres plastiques [HAR00].

2. Structure moléculaire

Le polymère à cristaux liquides est un matériau polymère thermoplastique présentant des propriétés structurales et physiques particulières. Il est constitué de monomères rigides et souples reliés entre eux. Dans l'état cristal liquide, les segments rigides des molécules s'alignent les uns à côté des autres dans la direction d'écoulement. Une fois cette orientation formée, la direction et la structure persistent. Ce phénomène est plus compréhensible en observant l'étape de moulage qui est illustré par la suite Figure I-4 [SUM06]. La structure moléculaire d'un LCP est illustrée Figure I-3.

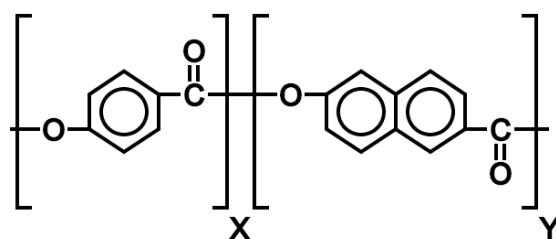


Figure I-3: Structure moléculaire d'un LCP de la gamme VECTRAN [VEC15]

3. Transformation du plastique

Les techniques de transformation des plastiques dépendent de la nature des polymères et de la destination des produits finis. Quelques méthodes sont régulièrement utilisées pour la fabrication des pièces et des objets en polymère. Les principaux procédés de fabrication industrielle sont : l'injection, l'injection soufflage, l'extrusion, l'extrusion soufflage, le thermoformage, l'expansion moulage, le calandrage, le rotomoulage. L'injection est la technique utilisée pour la réalisation des boîtiers.

Dans l'état cristal liquide, les segments rigides des molécules s'alignent les uns à côté des autres dans la direction d'écoulement. Une fois cette orientation formée, la direction et la structure persistent. Le moulage par injection est un procédé de mise en forme où les polymères thermoplastiques sont injectés à l'état fondu dans le moule.

Dans le cas de polymères thermoplastiques classiques, les macromolécules sont enchevêtrées en pelote statistique à l'état fondu: une pression élevée au moment de l'injection est nécessaire pour permettre l'injection. Dans le cas des LCP, à l'état fondu, la contrainte de cisaillement créée par l'écoulement le long de la paroi du moule permet aux macromolécules de s'orienter dans la direction de l'écoulement et facilite l'injection.

Le moulage par injection est décrit par l'analogie avec l'écoulement à travers un entonnoir. Un thermoplastique classique, à l'état fondu, est analogue à une pelote à laquelle une pression importante doit être appliquée pour s'écouler à travers l'entonnoir (Figure I-4.a). Le polymère prend alors la forme du moule après refroidissement. Les macromolécules rigides de LCP sont analogues à des allumettes qui s'orientent au cours de l'écoulement, par l'apport d'une contrainte de cisaillement analogue à des vibrations de l'entonnoir dans le schéma ci-dessous (Figure I-4.b).

Après refroidissement, la fusion permet de consolider et de préserver cette structure tridimensionnelle très orientée. Cette propriété directionnelle est appelée "anisotropie". Cette anisotropie a pour conséquence d'obtenir des propriétés mécaniques différentes suivant la direction.

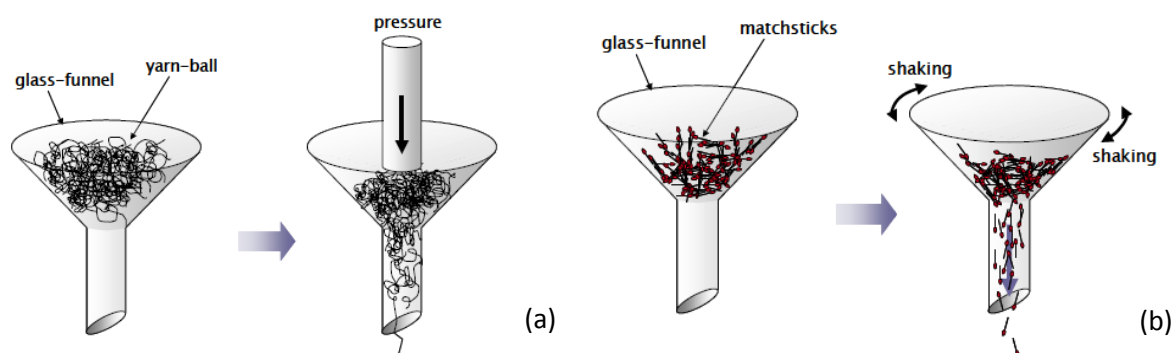


Figure I-4: Schéma d'un modèle de polymère classique (a) et de LCP (b) durant le processus de moulage

Les LCP possèdent donc des propriétés mécaniques anisotropes (le module de Young, CTE, ...) en raison de ses chaînes moléculaires rigides orientées parallèlement à la direction d'écoulement durant l'injection.

4. Propriétés

Les LCP ont une résistance mécanique élevée à haute température, une résistance chimique extrême (sous acide chlorhydrique par exemple) et une bonne résistance à l'humidité.

Ils sont exceptionnellement inertes chimiquement. Ils résistent à la fissuration sous contrainte en présence de la plupart des produits chimiques à des températures élevées, y compris les hydrocarbures aromatiques ou halogénés, les acides forts, les bases, les cétones, et d'autres substances industrielles agressives. Ils possèdent une stabilité à l'hydrolyse dans l'eau bouillante. Seuls l'acide sulfurique concentré et des matériaux caustiques bouillants sont capables de détériorer les LCP.

Certains chercheurs ont constaté que les LCP de la gamme Vectra ont deux ou trois sortes de détente, similaire à la température de transition vitreuse (T_g) appelées α , β et γ [GRE90]. Ce changement se rapproche du changement de T_g du polymère cristallin. Un petit pic est parfois observé sur la courbe des pertes ($\tan \delta$) d'une analyse DMA (analyse mécanique dynamique) dans la même région de température.

La température de décomposition du LCP est supérieure à 500 °C. C'est une température de décomposition plus élevée que la plupart des autres matières plastiques. Par exemple, le polyéthylène se dégrade à partir de 200°C et le polychlorure de vinyle (PVC) à partir de 175°C.

Un film de LCP a une absorption d'humidité de 0,05%. L'exposition d'un LCP à l'humidité à une température de 120 °C pendant 200 heures ne modifie pas ses propriétés. Seule une exposition supérieure à 1000 heures montre une très faible diminution du CTE et du module de Young [TAK07].

Il résulte de l'anisotropie présente dans les LCP que certaines propriétés telles que le module de Young et le CTE ont des valeurs identiques en x,y (ou direction de moulage) et différentes en z (ou direction transverse). Par exemple, le CTE est généralement compris entre 0 et 40 ppm/°C sur le plan x-y et est supérieur à 60 ppm/°C sur l'axe z [PHA11]. Les propriétés des LCP sont regroupées dans le Tableau I-1 ci-dessous.

Propriétés	LCP
Température de fusion	280 °C
Permittivité diélectrique (10GHz)	2,9
Facteur de pertes diélectriques, $\tan \delta$	$\approx 0,004$
Absorption d'humidité	< 0,05%
Module de Young	12 GPa
Coefficient d'expansion thermique (direction de moulage)	0-40 ppm/°C
Coefficient d'expansion thermique (direction transverse)	> 60 ppm/°C

Tableau I-1 : Récapitulatif des propriétés des LCP

Les LCP ont donc un certain nombre de caractéristiques intéressantes pour l'industrie du packaging électronique dont une faible absorption de l'humidité et une haute résistance à la température [CUL95][PHA11].

Toutefois, la mauvaise adhérence du LCP sur le cuivre limite son utilisation dans ce domaine [HOW05]. Le comportement d'adhérence dépend de la morphologie du LCP, de la physique et de la nature des interfaces [CHO85]. D'autre part, l'anisotropie, à l'origine de la différence de propriétés entre la direction d'écoulement (Md) et la direction transversale (Td) de l'injection est susceptible d'induire une fragilité potentielle du matériau et donc une diminution de la fiabilité du boîtier [CHE15]. Ces derniers inconvénients peuvent être réduits par la modification du matériau via l'introduction de particules durant la phase d'extrusion.

III. LES MATRICES POUR COMPOSITE

L'intérêt des nanoparticules (d'oxydes de métaux ou de céramiques) dispersées dans une matrice thermoplastique est de pouvoir augmenter la fonctionnalité de la matrice (renfort mécanique, grande surface de contact aux interfaces, compatibilité physico-chimique, etc...).

1. Généralités

Un matériau composite est constitué de plusieurs composants élémentaires, dont l'association lui confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède. Un matériau composite est constitué de deux phases : la matrice et le renfort aussi appelé charge.

Les composites constituent une classe de matériaux à part entière: bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant une partie des propriétés singulières des composites. Il faut noter que l'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques.

2. Classification des composites

La classification des composites est appliquée suivant la nature de la matrice et de sa température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique.

Les composites à matrice organique aussi appelés composites à matrice polymère, sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) des nombreux processus de fabrication.

Les composites à matrice métallique, appelés MMCs (pour metal-matrix composites), se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût de fabrication.

Les composites à matrice céramique sont utilisés pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, une seconde phase ductile dans la matrice céramique doit être incorporée.

Les particules pour les composites peuvent être de différentes natures : des oxydes, borures, carbures ou encore nitrures.

3. Les nanocomposites à matrice organique

Elles se subdivisent en deux groupes : les matrices thermoplastiques et les matrices thermodurcissables.

a) Les matrices thermodurcissables

Les matrices thermodurcissables (ou résines thermodurcissables) ne peuvent être mises en forme qu'une fois. En effet, après polymérisation par apport de chaleur en présence d'un catalyseur, ces résines conduisent à un réseau très réticulé qui ne peut être détruit que par un apport important de chaleur. Ainsi, les matrices thermodurcissables possèdent un module de Yong et un CTE plus élevés que les matrices thermoplastiques. Les principales résines thermodurcissables sont : les résines polyesters insaturées, les résines de condensation et les résines époxydes.

b) Les matrices thermoplastiques

La famille des matrices thermoplastiques (on parle de "plastique") est très vaste et peut être séparée en plastique de grande diffusion et en plastique technique.

Les plastiques de grande diffusion sont mis en œuvre soit par injection pour obtenir des objets moulés, soit par extrusion pour obtenir des films, des plaques, des tubes, des profilés, etc.

Les plastiques techniques sont généralement mis en œuvre par injection. Parmi les résines thermoplastiques, nous citerons : le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polyamide (PA), le polycarbonate(PC), etc. L'intérêt des thermoplastiques réside dans leur faible coût, résultant à la fois de matières premières disponibles et des procédés de fabrication. Cependant, ils possèdent la propriété de pouvoir être mis en forme plusieurs fois par chauffage et refroidissement successifs. Ils peuvent donc être récupérés et facilement recyclés. Les LCP font partis de cette famille de matrice.

4. Les nanoparticules

Avec les progrès importants réalisés depuis une quinzaine d'années sur la synthèse de particules, le monde scientifique dispose désormais de nanoparticules stables, de nature variées (métalliques, oxydes métalliques ou semi-conducteurs) dont la taille peut être de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. Ces nano-objets possèdent ainsi des propriétés uniques et ajustables différentes de celles du matériau massif en raison des effets de confinement spatial et quantique. Ces nanoparticules sont l'outil principal pour la création de composite avec une base de matrice LCP.

a) Généralités

Au cours des dernières années, le domaine des nanotechnologies a été en pleine expansion. Il existe de nombreuses applications émergentes où il est nécessaire de disperser les nanoparticules dans une matrice de polymère. Ces systèmes de particules dispersées sont principalement utilisés pour améliorer les propriétés de la matrice, telles que la conductivité, la résistance, l'usure ou encore les propriétés optiques.

L'une des principales raisons d'utiliser des nanoparticules est leur grande surface par rapport à leur volume multipliant le nombre des interactions particule-matrice, ce qui augmente ainsi les effets sur les propriétés globales des matériaux. En effet, ce qui rend unique les nanoparticules sont leur surface spécifique élevée. De tels rapports donnent aux nanoparticules des propriétés inhabituelles. Par exemple, les substances qui sont opaques à des échelles ordinaires ou même à l'échelle du micron peuvent devenir transparentes à l'échelle nanométrique. Les matériaux stables peuvent devenir combustibles et les substances inertes peuvent devenir des catalyseurs.

Un système bien dispersé donne généralement de meilleures propriétés aux composites. En effet, les agglomérats de particules diminuent la performance des matériaux par l'inclusion de vides (ou voids) agissant comme des sites préférentiels pour l'initiation de fissure. Les particules, en particulier dans la gamme nano (inférieure à 100 nm) ont tendance à s'agglomérer en raison des interactions de Van der Waals dominantes.

Les particules situées entre 1nm et 1µm peuvent être appelées nanoparticules mais le plus souvent les nanoparticules sont dans la gamme 1 à 100 nm. Cette taille correspond au même ordre de grandeur que les atomes ou les molécules simples. Leurs propriétés chimiques et physiques diffèrent sensiblement de celles du matériau macro ou microscopique [BOR04].

Afin de surmonter les limites des composites polymère/microparticules (agrégats, surface spécifique faible), des composites polymère/nanoparticules dans lesquels la charge a une taille inférieure à 100 nm dans au moins une dimension sont utilisés [AJA03]. Les nanomatériaux peuvent être classés selon leur dimensionnalité. On dénombre ainsi des matériaux 0D (poudres, particules), 1D (fils, fibres), 2D (feuillets, membranes, revêtements) et 3D (matériaux massifs).

Si plusieurs techniques de réalisation existent, les synthèses les plus importantes sont issues des voies développées en solution (approche bottom-up) qui utilisent des précurseurs moléculaires et des agents stabilisants. Ces derniers peuvent être moléculaires ou polymères et posséder des caractéristiques variables selon la manière dont ils interagissent avec la surface des nanoparticules. Le rôle des agents stabilisants est en général de contrôler la taille (et parfois la forme) des nano-objets, d'éviter leur agrégation irréversible et enfin de permettre leur manipulation en solution comme des molécules. A l'aide des précurseurs utilisés, les chimistes peuvent donc réaliser des nano-objets possédant des propriétés optiques, magnétiques ou catalytiques.

b) Incidence de la taille des particules

La taille de la nanoparticule joue un rôle dans l'amélioration des différentes propriétés (mécanique, thermique, électrique, ...). La Figure I-5 présente le facteur de renforcement d'un polymère (PMMA : Polyméthacrylate de méthyle) en fonction de la fraction volumique en SiO₂. Plus il y a de SiO₂, plus la résistance mécanique du polymère est élevée. D'autre part, le facteur de renforcement augmente d'une manière plus significative avec les nanoparticules de petite taille.

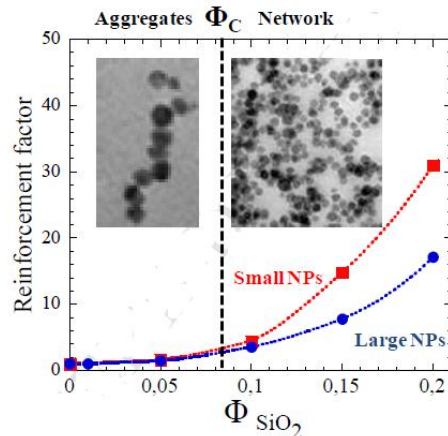


Figure I-5: Renforcement mécanique d'une matrice polymère (PMMA) en fonction de la fraction volumique et de la taille des particules de SiO₂ [JOU11]

Cependant, plus les fractions volumiques augmentent plus les chances d'aggrégats augmentent, ce qui peut dégrader les propriétés mécaniques.

Une autre étude montre une amélioration accrue des propriétés mécaniques du ciment pour des particules de 15 nm et de 80 nm [GIV10]. La taille optimale est cependant fonction du type de polymère.

c) *Risque sur la santé*

Les nanoparticules sont présentes dans de très nombreux produits commerciaux. Le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc utilisés comme filtres UV dans les crèmes solaires sont les nanoparticules les plus répandues. Plus surprenant, des nanoparticules de dioxyde de silicium sont utilisées dans le ketchup Heinz pour en faciliter l'écoulement (modification des propriétés rhéologiques).

D'après certaines études, les risques liés au SiO₂ seraient essentiellement des risques inflammatoires faibles [LUC04].

Une étude sur la cytotoxicité réalisée sur les nanoparticules de TiO₂ et SiO₂ rassure sur l'innocuité de ces particules pour les cellules humaines [WAG09]. Les concentrations de particules testées dans cette étude sont relativement élevées, supérieures à celle rencontrées dans les produits cosmétiques ou alimentaires.

Toutefois, le recul est insuffisant sur les effets de ces nanoparticules pour conclure sur un réel danger pour l'organisme ou même l'environnement.

Aucun résultat montre que les nanoparticules de SiO₂ sont plus dangereuses que les particules micro ou macro métriques. En effet, la silice, sous forme de poussière micrométrique, peut provoquer par inhalation la contraction de la silicose qui est une maladie pulmonaire. Cette maladie entraîne une inflammation chronique et une fibrose pulmonaire progressive. Un risque associé de cancer du poumon existe, comme avec beaucoup d'autres particules et poussières [COM06].

d) Nanoparticules dans une matrice polymérique

Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'ajout de nanoparticules dans une matrice polymère (1 à 5% en fraction volumique) permet de modifier ses propriétés. Par exemple, une variété de matériaux minéraux, des nanopoudres d'oxydes métalliques et de céramiques tels que l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zirconium (ZrO_2) ou d'aluminium (Al_2O_3), le carbure de silicium (SiC) et le dioxyde de silicium (SiO_2), ont été utilisées avec succès comme additifs ou renforts pour augmenter la résistance mécanique des polymères [WIL01] [CHI05].

En particulier, des études ont montré que le SiO_2 permet d'améliorer les propriétés mécaniques des polymères [RON01]. Une augmentation du module de Young de 22% a ainsi été observée par l'intégration de seulement 2% de nanoparticules de SiO_2 (d'environ 50 nm de diamètre) dans une matrice polymérique de nylon-6 [HAS06].

L'effet mécanique apporté dépend de la taille des particules, de la taille des agrégats, des propriétés de surface et des propriétés de la matrice.

Les améliorations mécaniques, apportées par la silice, ont un effet différent d'un matériau à l'autre même si leur constitution est similaire. C'est le cas du copolymère SEBS (styrene-ethylene-butadiene-styrene tri-block) qui présente des propriétés mécaniques différentes pour des proportions différentes de ses constituants moléculaires [MAE08]. Cette étude a aussi démontré l'importance de la taille des agrégats qui doivent être petits pour ne pas dégrader les propriétés mécaniques.

Dans le cadre de notre projet, les particules fonctionnalisées seront mélangées au thermoplastique LCP par un procédé de mélange largement utilisé pour la réalisation de thermoplastiques composites, le procédé d'extrusion. Le procédé d'extrusion est un procédé continu consistant à mettre en forme ou à transformer des polymères au sein d'un système constitué de vis dans un fourreau. L'extrudeuse baxis corotatives est utilisée: la corotation de deux vis sans fin va permettre d'incorporer mécaniquement (par un effort de cisaillement) les particules dans le LCP fondu le long du fourreau.

IV. FONCTIONNALISATIONS CHIMIQUES DES NANOPARTICULES

Les nano-charges sont difficiles à disperser dans les thermoplastiques, qui plus est dans les LCP. En effet, les nano-charges de type nano-poudres d'oxydes de métaux ou de céramiques présentent une surface spécifique très supérieure aux poudres microniques, ce qui a pour conséquence une très forte agglomération, dommageable pour leur apport bénéfique théorique et leurs applications pratiques. Nous nous proposons donc de développer de nouvelles nano-charges fonctionnalisées en ayant recourt à des technologies Sol-Gel.

La fonctionnalisation des particules est nécessaire afin d'obtenir une bonne dispersion des charges dans la matrice LCP en créant des liaisons chimiques ou physico-chimiques entre les nanoparticules et le LCP. Cependant, à notre connaissance, aucune étude sur la l'intégration de ce type de nanoparticules à une matrice de LCP a été publiée.

Les enjeux de cette fonctionnalisation sont aussi d'obtenir des agents de liaisons (chimiques et/ou physico-chimiques) avec les surfaces métalliques afin d'améliorer l'adhésion du LCP sur le métal.

Les fonctionnalisations qui pourraient nous intéresser sont de type : hydroxy, phenyl et thiol/acide sulfonique. D'après la structure moléculaire des LCP, elles permettent de créer des liaisons hydrogène (à l'aide des groupements hydroxy et thiol) avec la double liaison de l'oxygène ou des liaisons de type π - π stacking avec les cycles aromatiques du polymère. Les fonctions hydroxy et thiol permettraient d'améliorer l'adhésion au métal. La fonction phényl améliorerait la dispersion et la stabilité dans la matrice LCP.

1. Procédé Sol-Gel

Compte tenu des diverses applications dans lesquelles elle se retrouve impliquée, la silice et ses procédés d'élaboration ont fait l'objet de nombreuses études depuis une quarantaine d'années. Ainsi, la mise au point de protocoles peu onéreux, simples à développer industriellement et conduisant à une large gamme de matériaux a été longtemps recherchée.

Dans ce contexte, la chimie « sol-gel » s'est imposée comme une technique privilégiée par rapport à celles, beaucoup plus lourdes et coûteuses, de mise en forme des matériaux naturels (le matériau brut devant être broyé, porté à haute température puis mis en forme, sans compter les nombreuses étapes de purification). Si le principe en est radicalement différent, le précurseur étant à l'état moléculaire, il permet cependant d'élaborer toutes formes de matériaux à base d'atomes métalliques tels que le silicium, le titane, l'aluminium, le zirconium... Le procédé est une forme de chimie douce, c'est-à-dire que les synthèses sont en général réalisées à température ambiante et sous pression atmosphérique à partir de réactifs peu toxiques.

Selon la nature chimique des précurseurs utilisés, on distingue la voie purement inorganique impliquant des sels métalliques (sous forme de nitrates ou de chlorures) et la voie métallo-organique, à base d'alkoxydes métalliques. Cette seconde méthode nous intéressant plus particulièrement car ce sont des composés pouvant être mis en œuvre avec plus de facilité.

Les alkoxydes sont des molécules de formule générale M-OR où M désigne un atome métallique et OR un groupe alkoxy. La réaction de conversion de ces précurseurs en un réseau macromoléculaire procède en deux étapes. D'abord, l'hydrolyse totale ou partielle des groupes alkoxy M-OR en groupes hydroxyl MOH puis la polycondensation des groupes M-OH entre eux pour former des oligomères puis des macrochaînes, ces dernières pouvant elles-mêmes s'opérer selon deux mécanismes. En effet, soit des liaisons chimiques M-O-M (métal-

oxygène-métal, appelée liaison siloxane dans le cas du silicium) peuvent être formées selon une réaction d'oxolation, soit des pseudo complexes ($M-(OH)_2-M$) sont générés, l'un des doublets des atomes d'oxygène pontant partiellement un atome de métal adjacent. Dans ce dernier cas, on parle d'une réaction d'olation dans laquelle le centre métallique n'est pas totalement coordonné.

2. Greffage par des silanes

La méthode la plus répandue de fonctionnalisation de particules de silice est réalisée par le greffage de silanes hybrides ($Si(OR)_4$) à la surface des particules, par le procédé sol-gel.

Un protocole type est de disperser les nanoparticules dans un solvant (éthanol, eau), si besoin aux ultrasons pour éliminer les agglomérats. Les précurseurs silanes hybrides sont alors ajoutés au mélange, autour de 50°C, en présence d'un catalyseur (acide ou basique). Leur hydrolyse va conduire à la création de silanols ($Si(OH)$), qui vont pouvoir se condenser avec les groupements hydroxy présents à la surface.



Le groupement organique lié au silane va donc déterminer la fonctionnalité donnée à la particule. Certains groupements sont cités dans le Tableau I-2.

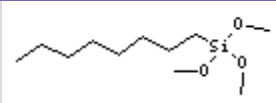
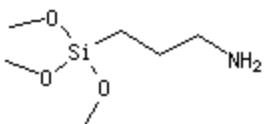
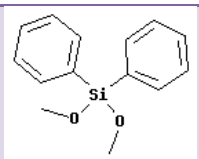
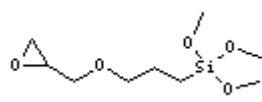
Silanes hybrides	Molécules	Propriétés de surface conférées aux particules
n-Octyltrimethoxysilane; 97%		Hydrophobie
3-Aminopropyltrimethoxysilane		Hydrophilie
Diphenyldimethoxysilane		Compatibilité avec résines phénoliques
(3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilane		Après ouverture du cycle epoxy : groupements hydroxy -OH, polaires

Tableau I-2: Groupements de fonctionnalisation

D'autres précurseurs peuvent être obtenus par des synthèses chimiques simples, comme ceux décrits dans les paragraphes suivants.

La masse de réactifs usuellement utilisée pour traiter des nanoparticules sont de 0,5 à 2%wt, pour l'obtention d'une couche monomoléculaire à la surface des charges.

Un plus grand pourcentage massique aurait pour effet d'augmenter l'épaisseur de la couche à la surface des charges ce qui serait inutile pour notre application car une seule couche suffit à apporter les interactions nécessaires entre la particule, le polymère et le métal. La formule suivante permet de calculer la quantité nécessaire de silane :

$$m_{\text{silane}} = \frac{\text{masse}_{NP} \times S_{NP}}{A_{\text{silane}}} \quad (\text{I-1})$$

avec S_{NP} = surface spécifique des nanoparticules (m^2/g)

A_{silane} = pouvoir couvrant du silane (m^2/g)

Néanmoins des quantités supérieures de silanes peuvent être utiles : les molécules se condenseront entre elles, créant une couche de quelques nanomètres d'épaisseur sur la surface des charges. Il y aura ainsi plus de groupements organiques fonctionnels disponibles.

3. Fonctionnalisations

Comme nous venons de le dire : le groupement organique lié au silane va déterminer la fonctionnalité donnée à la particule. Enormément de fonctionnalisation chimiques sont présentés dans la littérature mais celles sélectionnées doivent répondre à certains critères tels qu'une stabilité à une température supérieure à 350°C et une affinité pour une adhésion LCP et/ou au métal du boîtier optimisées.

Outre la dispersion dans le LCP, l'enjeu de cette fonctionnalisation est aussi d'obtenir des agents de liaisons (chimiques et/ou physico-chimiques) avec les surfaces métalliques. D'après la structure moléculaire des LCP, les fonctionnalisations de type hydroxyle (R-OH), phenyl (R-C₆H₅) et thiol/acide sulfonique (R-SH ou R-SO₃H) permettraient de créer des liaisons hydrogène (à l'aide des groupements hydroxy et thiol) avec la double liaison de l'oxygène ou des liaisons de type π - π stacking avec les cycles phényle du polymère. Les voies de traitement ou de fonctionnalisation de nanoparticules (en particulier de silice SiO₂) suivantes sont des exemples trouvés dans la littérature qui se révèlent intéressantes pour les fonctionnalisations à mettre en œuvre dans le cadre de ce travail.

a) *Par groupement hydroxy*

Pour prolonger la durée de vie et améliorer la performance des polymères pour l'application requise, des additifs sont généralement ajoutés, tels que des antioxydants. Dans

l'exemple présenté Figure I-6, la fonctionnalisation a pour but de lier chimiquement la molécule antioxydante et la nanoparticule de silice [GAO07].

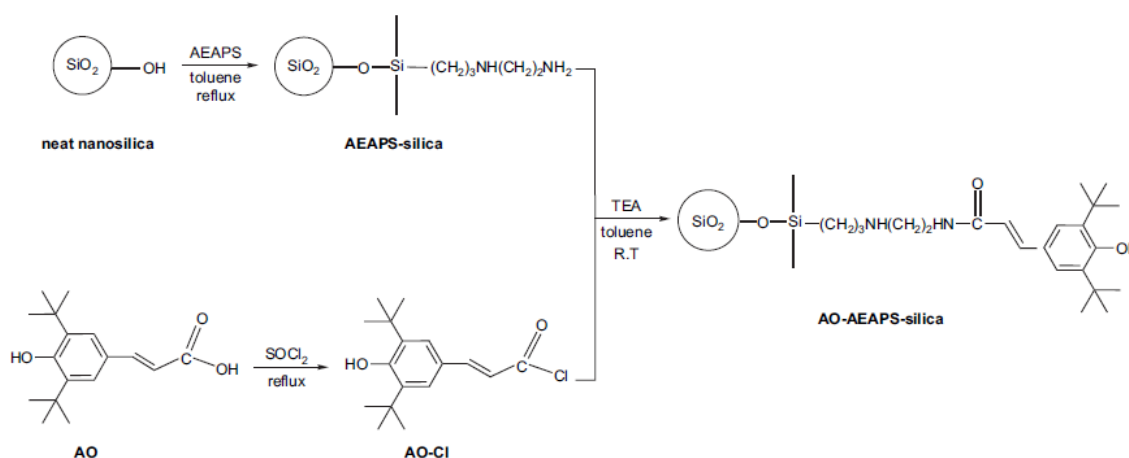


Figure I-6: Synthèse de l'AO-AEAPS-silice

L'auteur a caractérisé le matériau final par IR et XPS afin de vérifier la nature des liaisons chimiques créées et greffées. La stabilité thermique est analysée par thermogravimétrie (ATG). Comme le montre la Figure I-7, le groupement AO-AEAPS est stable jusqu'à 250 °C. Une analyse au TEM (microscopie électronique par transmission) permet de vérifier la morphologie et la dispersion de ces particules (Figure I-8). La nanosilice seule a tendance à former des agrégats en raison de la formation de liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles et l'eau absorbée à la surface. La surface devient hydrophobe après fonctionnalisation, donc compatible avec la matrice apolaire du polymère ce qui permet de réduire l'aggrégation des nanoparticules.

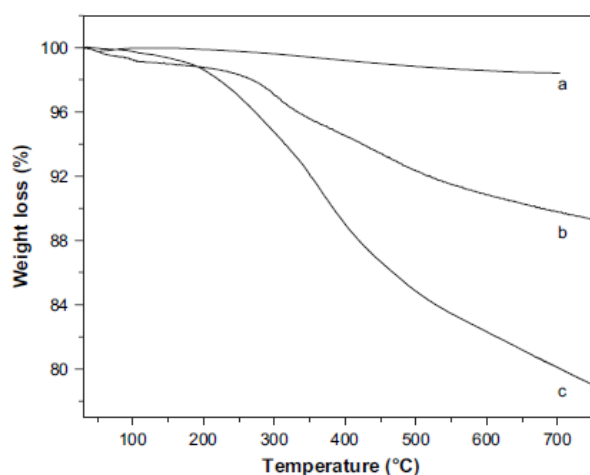


Figure I-7: ATG de la nanosilice seule (a), AEAPS-silice (b) et AO-AEAPS-silice (c)

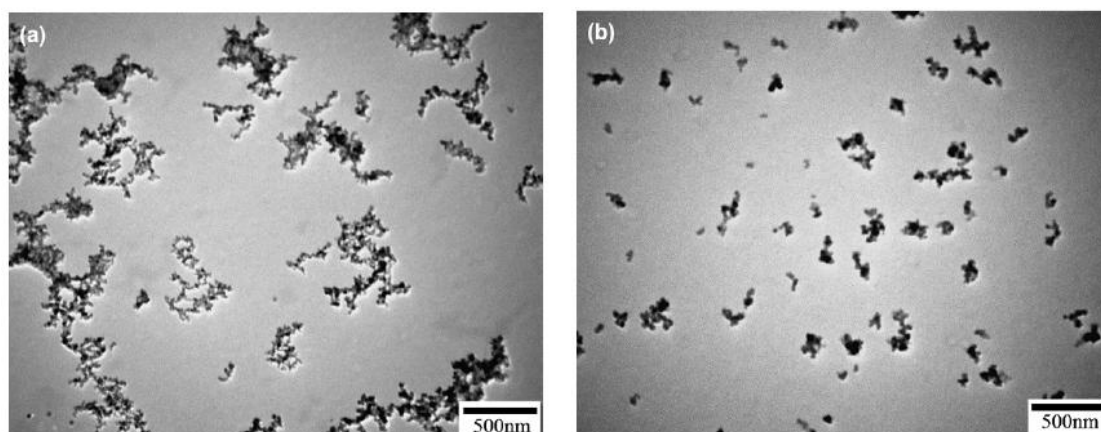


Figure I-8: Images TEM de nanosilice seule (a) et AO-AEAPS-silice (b)

Cette fonctionnalisation est intéressante par la présence de groupement $-OH$, pouvant interagir avec le cuivre du boîtier (par affinité électronique) et ainsi améliorer l'adhésion LCP/métal. La présence d'un groupement phényle peut stabiliser les particules fonctionnalisées avec le LCP par des interactions de types $\pi-\pi$.

b) Par acide sulfonique

L'estérification de l'acide carboxylique et la réaction d'acylation de Friedel-Crafts sont d'importantes réactions de synthèse pour la préparation de produits organiques clés. Cette fonctionnalisation sur nanoparticules est utilisée pour catalyser la réaction présentée Figure I-9 [ALV05].

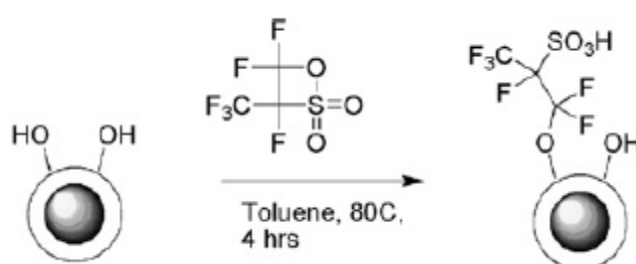


Figure I-9: Synthèse de nanoparticules de silice fonctionnalisées par un acide fluoro-sulfonique

Cette synthèse est préparée à l'aide de l'acide 1,2,2-trifluoro-2-hydroxy-1-trifluorométhyl-éthane sulfonique. D'après l'étude, une caractérisation par analyse ATG a été réalisée. L'analyse montre une perte de masse de 8% à 150°C qui peut être attribuée à l'eau présente dans le produit. La perte de masse observée entre 150 et 350°C est relativement faible. D'après une analyse de spectroscopie de masse couplée à l'ATG, la perte

de masse est essentiellement due à la désorption de l'eau jusqu'à 350 °C. La fonctionnalisation a donc une bonne stabilité thermique jusqu'à 350°C.

Cette synthèse n'est pas la plus intéressante dans le cadre de notre étude car la présence de nombreux fluor peut être contraignante d'un point de vue chimique et réagir de façon parasitaire pour une application en électronique par la création de difluor (gaz corrosive même à basse température) ou par réaction explosive.

c) Par un acide sulfonique alkyl via l'oxydation des groupements thiol de surface

Dans cet exemple, des particules de silice sont fonctionnalisées par un acide sulfonique (Figure I-10). Le matériau obtenu est un excellent catalyseur pour la formation de bisfurylkanes et polyol esters [VAN98].

Il apparaît que ce matériau a une affinité remarquablement faible avec l'eau (inférieure à 1wt% H₂O).

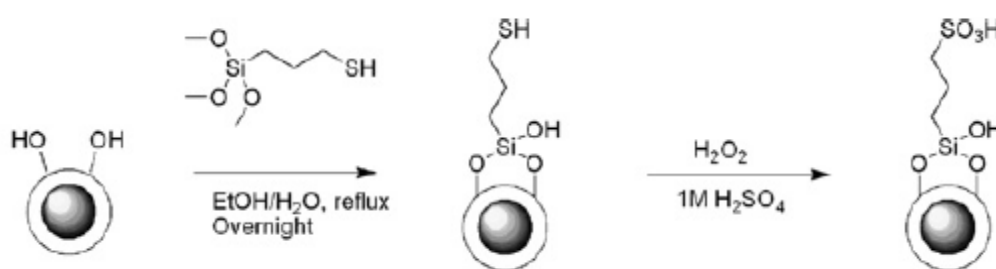


Figure I-10: Synthèse de nanoparticules de silice fonctionnalisées par un acide sulfonique

Cette fonctionnalisation est intéressante pour l'adhésion de la nanoparticule et donc du LCP au métal par la présence du groupement fonctionnel -SO₂OH (acide sulfonique).

d) Par un acide sulfonique phenylalkyl via hydrolyse

La silice a été fonctionnalisée par un acide sulfonique phenylalkyl (Figure I-11) [MEL02]. Le produit final est une particule de silice avec une fonctionnalisation Phenyl/acide sulfonique (PhSO₃H).



Figure I-11: Synthèse de nanoparticules de silice fonctionnalisées par un acide phényl-sulfonique

L'équipe de Juan A. Melero réalise une analyse thermogravimétrique. Les groupements sulfoniques sont thermiquement stables jusqu'à environ 380°C (Figure I-12). En effet, deux pics de désorption sont observés à 490°C et 586°. Ils correspondent à la destruction des groupements organiques greffés.

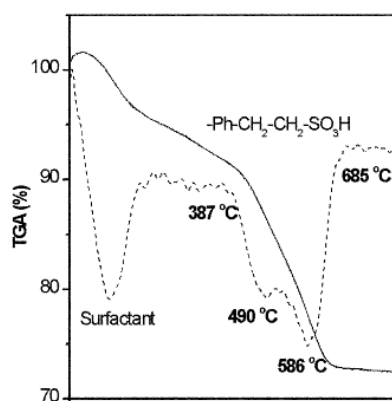


Figure I-12: Mesures ATG et ATD

Cette fonctionnalisation est une des plus intéressantes par la présence d'un groupement phényl et d'un groupement fonctionnel $-\text{SO}_2\text{OH}$ ce qui permettrait une double approche de liaison avec le LCP et le métal (par π - π stacking et interaction électronique). Sa stabilité thermique apporte un critère recherché important à notre application. Effectivement, les fonctionnalisations des particules doivent être thermiquement stable jusqu'à 320°C environ afin de supporter la phase d'extrusion thermique du LCP.

e) Par acide perfluorosulfonique

Un perfluorosulfonate/trisilanol qui peut être utilisé dans des réactions de catalyse telles que l'isomérisation d'alcène, l'alkylation ou d'acylation est synthétisé [HAR97]. Sa synthèse est décrite Figure I-13.

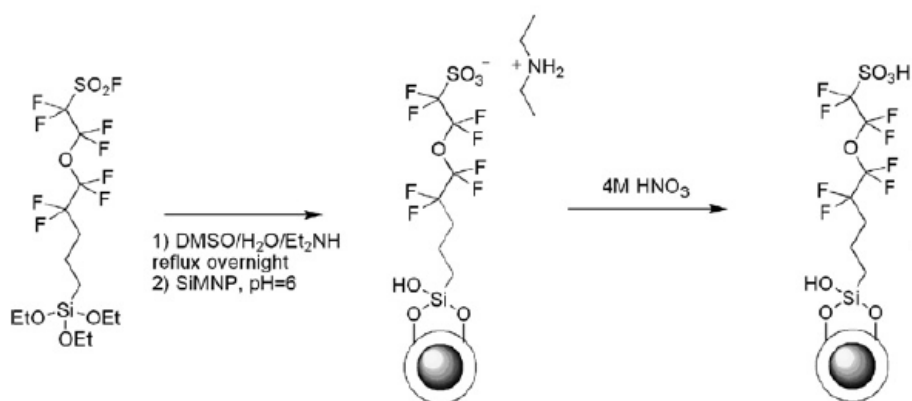


Figure I-13: Synthèse de nanoparticules de silice fonctionnalisées par un acide perfluorosulfonique

Cette synthèse n'est pas la plus pertinente dans notre cas pour les mêmes raisons que dans la synthèse présentée dans la partie V.4.a., par la présence de nombreux fluor qui peut être contraignante d'un point de vue chimique.

f) Par le poly(styrène)

Ce procédé présente une approche facile pour fonctionnaliser les surfaces de nanoparticules de silice (SNP), en utilisant le 4-isocyanato-diphénylméthane (3,30-diméthyl-2,4-dioxo-azétidino) (MIA) [LIU09]. L'incorporation de MIA (4-isocyanato-40-(3,30-diméthyl-2,4-dioxo-azétidino)diphenyl methane) sur les surfaces SNP est vérifiée par spectrométrie infrarouge, RMN ^1H et ATG. Les différentes étapes de synthèse sont présentées dans la Figure I-14. Le produit intermédiaire obtenu est appelé SIA. Le rendement en masse de cette réaction est de 73%.

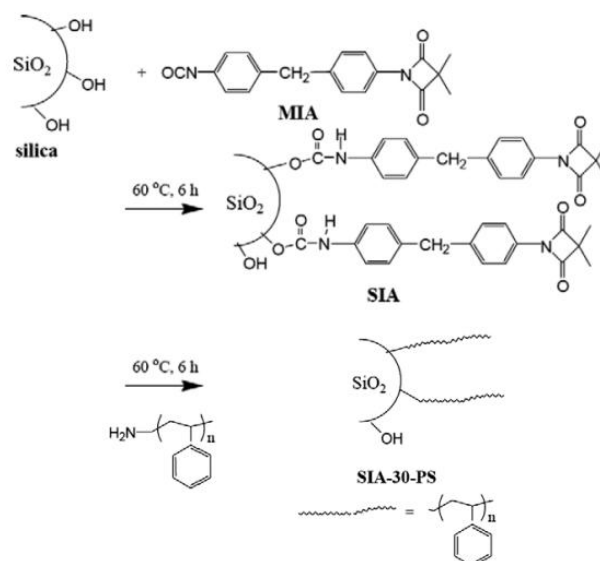


Figure I-14: Réaction de modification de la surface des particules de silice : précurseur (MIA), intermédiaire (SIA) et produit final (SIA-30-PS)

Une analyse thermique sur les produits est réalisée afin de déterminer le taux de fonctionnalisation et le taux de conversion entre chaque étape du procédé. La partie organique du composé MIA est d'environ 30% en masse. La partie organique de SIA-30 mesurée, sous ATG, est d'environ 32% en masse. Le taux de conversion est très haut entre les différentes étapes.

La partie de MIA dans SIA a également été examinée par analyse élémentaire (analyse permettant de déterminer le pourcentage de chaque composant atomique). Les pourcentages en masse des éléments Azote N et Carbone C dans SIA-30 sont de 2,45% et 20,74%, respectivement. Le rapport atomique C / N dans SIA-30 est calculée comme étant de 9,8, ce qui est également proche du rapport C / N (9.5) de MIA. Le même type de résultat est retrouvé pour des particules de taille plus élevée. La taille n'a donc que peu d'incidence sur les résultats de la synthèse.

Une analyse TEM met en évidence une amélioration de la dispersion des nanoparticules en passant des SIA-30 au SIA-30-PS (Figure I-15). Les chaînes de PS (poly(styrène)) diminuent les interactions et les séparent les une des autres. L'amélioration de la dispersion implique également l'amélioration de l'intégration des chaînes de PS aux nanoparticules SIA.

Cependant, le PS n'ayant pas un poids moléculaire élevé, l'augmentation de la taille des nanoparticules et les structures cœur/écorce (core-shell en anglais) sont difficilement observables au TEM.

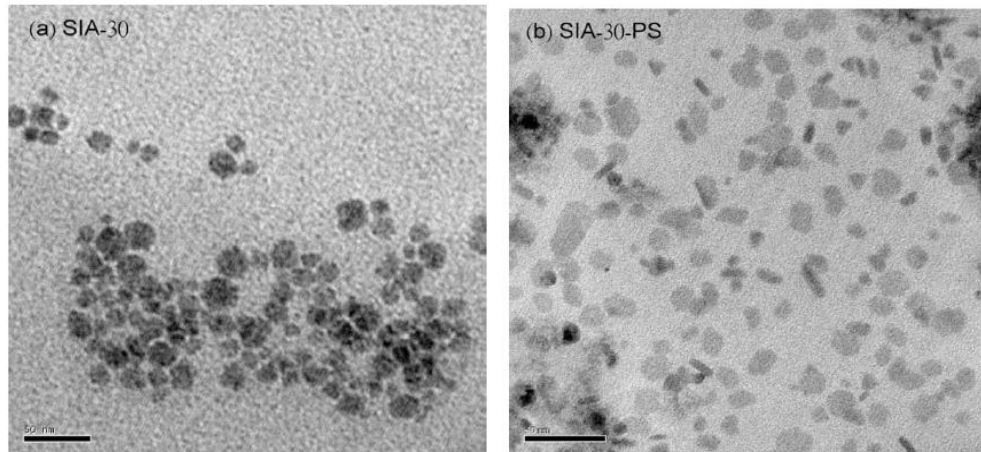


Figure I-15: Images TEM de SIA-30 (a) et SIA-30-PS (b)

Comme le montre la Figure I-15, la fonctionnalisation présente une approche intéressante pour une amélioration de la dispersion de nanoparticules (b).

V. TRAITEMENT DE SURFACE DES NANOPARTICULES

Un traitement de surface des nanoparticules est possible pour changer la distribution des particules, l'adhérence, et les propriétés mécaniques du polymère/nanoparticules composite.

1. Comparaison de différents traitements

Trois différentes méthodes de traitement de surface des nano-SiO₂ sont utilisées dans le cas d'un composite PP (Polypropylène)/SiO₂ [WU03]:

- Les nanoparticules de SiO₂ sont séchées dans un four afin d'obtenir des nano-SiO₂-1
- Les nano-SiO₂-1 particules peuvent ensuite être dispersées dans une solution de benzène éthylique. Après quelques heures, le solvant (diéthyle benzène) est évaporé par l'utilisation d'un four sous vide afin d'obtenir des nano-SiO₂-2.
- Les nano SiO₂-1 particules peuvent aussi être dispersées dans une solution de benzène éthylique. Après quelques heures, une solution de diéthyle benzène du polymère (PP) est ajoutée à la suspension. Ensuite, le solvant (benzène éthylique) est évaporé par l'utilisation d'un four sous vide pour obtenir nano-SiO₂-3.

L'amélioration des propriétés mécaniques et la répartition des nanoparticules sont maximales dans le cas des particules nano-SiO₂-3.

La dispersion est améliorée car l'augmentation de la distance entre les centres des nano-SiO₂, via la couche de PP formée, permet de sortir du rayon de Van der Waals afin d'éviter ce type d'interactions. Ainsi la tendance de l'agglomération des particules nano-SiO₂ est réduite et une meilleure dispersion dans la matrice de PP est obtenue. De même, une meilleure liaison à la matrice de PP est observée, ce qui améliore le module de Young par rapport au PP / SiO₂-2 traitées uniquement par une solution de benzène éthylique.

2. Exemple d'application d'un traitement dans une matrice polymérique

Un traitement de surface analogue a été réalisé sur une structure similaire au LCP. Des charges de silice de taille nanométrique sont utilisées pour renforcer du polyétheréthércétone (PEEK) [LAI07]. Le PEEK a une structure chimique quasi similaire au LCP, ce qui fait de lui un bon polymère de comparaison pour notre étude (Figure I-16).

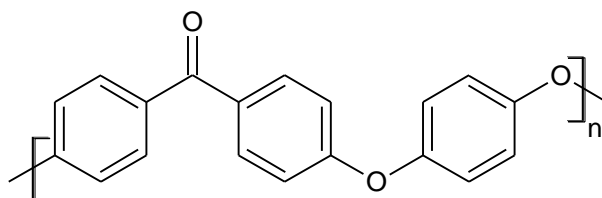


Figure I-16: Structure chimique du PEEK

La silice de taille nanométrique, d'un diamètre de 30 nm, a été modifiée par un prétraitement de surface avec l'acide stéarique ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$). Ce traitement permet de rendre les nanoparticules hydrophobes limitant par la suite les interactions entre elles. Les performances et les propriétés, des PEEK/SiO₂ résultants, ont été examinées de plusieurs manières. Une analyse TEM permet de confirmer l'efficacité du traitement sur la dispersion de ces particules (Figure I-17).

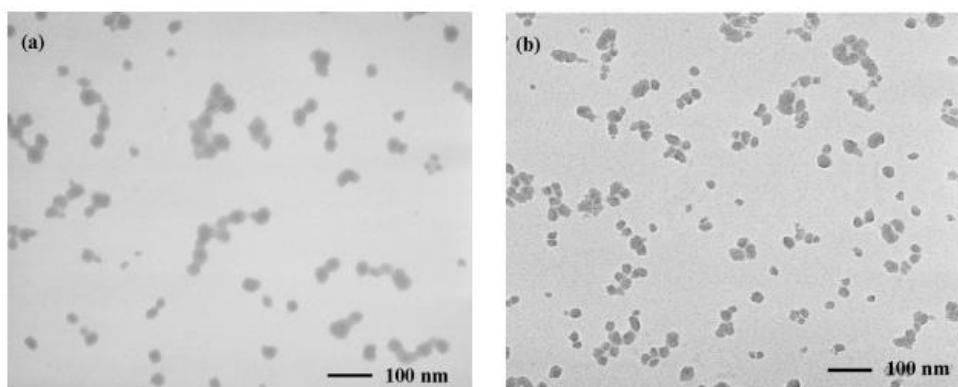


Figure I-17: Images de TEM montrant la distribution des nanoparticules de silice dans une matrice de PEEK : (a) contenant 5 wt% de silice non traitée et (b) 5 wt% de silice traitée

La Figure I-17 révèle des agrégats plus petits pour le composites PEEK/SiO₂ modifié. Une taille d'aggrégats de 180 nm environ est observée pour des particules non modifiées contre 75 nm pour des particules traitées.

Une caractérisation à la DMA (Dynamic mechanical analysis) permet d'obtenir le module de Young en fonction de la température. L'addition des particules de SiO₂ dans le polymère entraîne l'augmentation du module de Young avec des nanoparticules. Pour un ajout de 10% en masse en charge, le module de Young à 150 °C est de 1,35 GPa pour des particules non traitées contre 1,77 GPa pour des particules traitées. Le traitement des nanoparticules permet donc d'améliorer significativement les propriétés mécaniques.

Ce type de traitement de surface pourrait être utilisé pour améliorer la dispersion des particules dans la matrice LCP.

CONCLUSION

Un marché important existe pour les boîtiers à cavité à faible coût notamment pour les capteurs optiques. Notre étude se focalise sur les boîtiers de type QFN. Ces boîtiers ont pour avantages une bonne dissipation thermique. Afin d'obtenir un gain de performance électrique et une réduction de coût, l'utilisation des polymères à cristaux liquides (LCP) est étudiée. Ce thermoplastique a des propriétés se rapprochant des propriétés d'un matériau céramique. Mais il possède aussi certains inconvénients tels qu'une faible force d'adhésion au métal et une anisotropie de ses propriétés mécaniques due à sa structure orientée. C'est dans ce contexte et pour pallier ces inconvénients que thèse s'inscrit.

L'introduction de nanoparticules fonctionnelles dans les LCP permet d'augmenter la fonctionnalité de la matrice (renfort mécanique, grande surface de contact aux interfaces, compatibilité physico-chimique, etc...) et diminuer son anisotropie

Les nano-charges sont cependant difficiles à disperser dans les thermoplastiques, qui plus est dans les LCP qui possèdent des propriétés anisotropes après l'extrusion thermique. Pour cela une fonctionnalisation chimique des nanoparticules est requise afin d'homogénéiser la matrice polymérique.

Plusieurs fonctions chimiques peuvent être greffées sur les particules et permettent d'augmenter les compatibilités métal/polymère (notamment avec le cuivre, composant le boîtier) et LCP/nanoparticules pour une dispersion optimale. A l'issue de l'étude bibliographique il apparaît que les fonctionnalisations les plus appropriées, qui résistent au processus de moulage des LCP (notamment d'un point de vue thermique), sont les fonctions hydroxy -OH et phényle -Ph. Les fonctions hydroxy et thiol permettraient d'améliorer l'adhésion au métal (interactions dipolaires). La fonction phényle améliorerait la dispersion et la stabilité dans la matrice LCP. Ces fonctionnalisations vont donc être greffées par procédé Sol-Gel sur les nanoparticules minérales qui seront dispersées dans le LCP. Concernant la nature de ces particules, il a été montré dans des études précédentes que le SiO₂ permettait d'améliorer les propriétés mécaniques des polymères. Mais qu'en est-il des propriétés électriques qui doivent également être en accord avec les applications haute fréquence des boîtiers électroniques ? Ces différents points sont traités dans le chapitre suivant.

Chapitre II : Modification de LCP par incorporation de nanoparticules minérales

La plupart des boîtiers pour circuits intégrés sont surmoulés à l'aide de résines thermodurcissables. Cependant, certaines applications telles que les connexions numériques de données à haut débit ou les capteurs optiques exigent d'utiliser des boîtiers à cavité difficilement réalisables par surmoulage.

Les boîtiers à cavité sont actuellement réalisés en céramique, en métal et plus rarement en matière plastique. Parmi les matières plastiques utilisées, les résines thermoplastiques telles que les polymères à cristaux liquides (LCP) offrent des propriétés intéressantes dont : une faible perméabilité aux gaz, une résistance à haute température et une faible constante diélectrique (3,1 à 1 MHz et 2,8 à 10 GHz) [PHA11][CU95]. Les propriétés exceptionnelles des LCP sont dues à leurs formes cristallines particulières et à leur stabilité chimique en température. Mais ils présentent aussi certains inconvénients majeurs qui limitent son utilisation : une faible force d'adhésion au métal du boîtier ainsi qu'une anisotropie de ses propriétés mécaniques due à sa structure orientée pouvant induire des fragilités. D'autre part, la modification chimique du LCP est difficile en raison de son caractère inerte.

Afin d'augmenter le renforcement mécanique et de réduire l'anisotropie du LCP (CTE - Coefficient d'Expansion Thermique et Module de Young), plusieurs approches sont possibles telles que le mélange avec un autre polymère [PU12] ou l'ajout de charges minérales [MAE08]. C'est à cette seconde approche à laquelle nous nous sommes intéressés. En effet les nanoparticules minérales sont couramment utilisées comme additif pour renforcer les polymères d'un point de vue mécanique. Cependant des agrégats sont observés [LIU15]. Notre approche consiste à fonctionnaliser chimiquement les particules afin d'améliorer leur dispersion dans le LCP (réduisant ainsi la formation d'agrégats) tout en améliorant l'adhésion sur les métaux, un inconvénient connu des LCP [MEI12]. L'ensemble des synthèses et des caractérisations associées à cette étude ont été réalisées en collaboration avec la société POLYRISE.

I. PROPRIETES DIELECTRIQUES DES THERMOPLASTIQUES CHARGES

La première étape consiste à choisir la nature des charges minérales à disperser dans le LCP. L'étude bibliographique a montré que les particules permettaient d'améliorer les propriétés mécaniques des polymères. Mais qu'en est-il des propriétés électriques ?

En effet, les applications des boîtiers électroniques nécessitent des vitesses de fonctionnement de plus en plus élevées, donc des bandes passantes de plus en plus importantes s'étendant jusqu'aux hautes fréquences (100 MHz-100 GHz). Le temps de transmission des signaux le long des différents niveaux d'interconnexions, en passant par le boîtier, ne doit pas limiter le haut de la bande passante.

Une ligne d'interconnexion est simplement modélisée par la résistance linéique de la ligne conductrice et la capacité qui constitue le matériau diélectrique qui entoure et isole électriquement la ligne (la résine époxy dans les boîtiers surmoulés ou le polymère LCP dans les boîtiers étudiés).

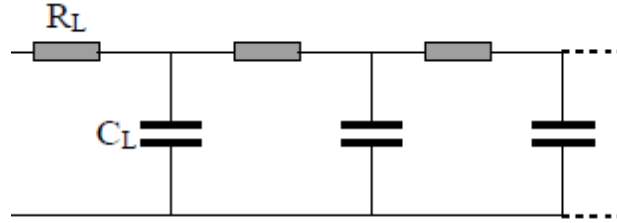


Figure II-1 : Modélisation d'une ligne d'interconnexion

La capacité C_L associée à la résistance R_L de la ligne va fonctionner comme un filtre : elle va retarder la propagation du signal en prenant le temps de se charger. Ce retard sur une ligne de longueur L est donné par [BON10] :

$$\tau = R_L C_L L^2 \quad (\text{II-1})$$

Avec : R_L en Ω/m

C_L en F/m

La capacité linéique C_L est directement proportionnelle à la permittivité ϵ de l'isolant qui constitue le boîtier, il est donc nécessaire de le maintenir le plus faible possible pour minimiser ce retard.

1. Contribution à la polarisation et loi des mélanges

La permittivité diélectrique ϵ (permittivité relative ϵ_r) du matériau est une mesure macroscopique des phénomènes de polarisation qui apparaissent dans le matériau sous l'effet d'un champ électrique.

Les polarisations électroniques et ioniques qui s'établissent très rapidement correspondent à des vibrations des atomes et des liaisons à caractère ionique respectivement sous l'effet du champ (Figure II-2).

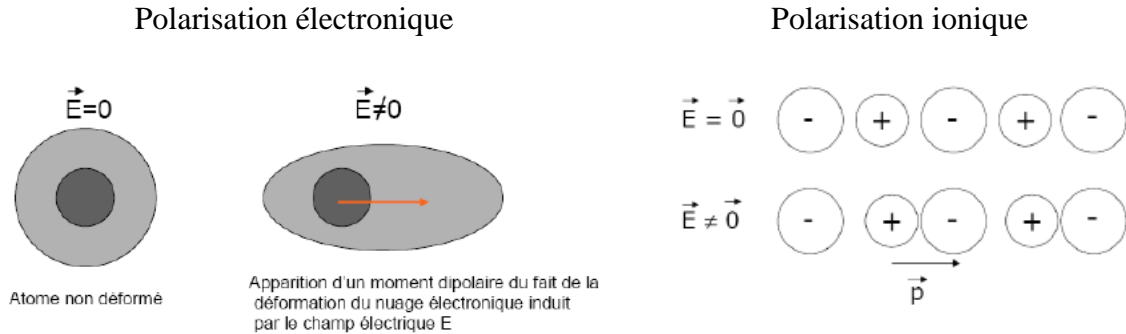


Figure II-2 : Représentation schématique des polarisations électronique et ionique

Ces polarisations prédominent donc aux hautes fréquences (Figure II-3) :

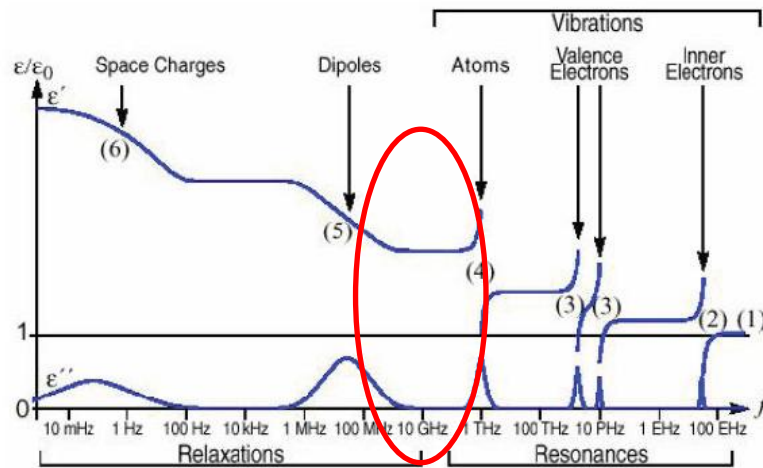


Figure II-3 : Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

Dans une phase condensée, la concentration des molécules est assez importante pour que chaque molécule subisse le champ électrique créé par la polarisation des autres molécules environnantes en plus du champ appliqué. La relation de Clausius-Mossotti permet alors de relier la permittivité ϵ du matériau mesurée dans la gamme de fréquences [100 MHz-100 GHz] à la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$ (polarisabilités électroniques et ioniques) et la concentration N des molécules polarisables [ATK10] :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \frac{N\bar{\alpha}}{3\epsilon_0} \quad (\text{II-2})$$

Dans le cas particulier des solides, la polarisation dipolaire n'est pas prise en compte, puisque les molécules polaires ne sont pas libres de s'orienter selon le champ.

Pour modéliser la permittivité diélectrique obtenue en incorporant des charges supposées sphériques de permittivité ϵ_{ch} dans le polymère de permittivité ϵ_p , trois lois de mélange basées sur l'approximation du milieu effectif sont proposées dans la littérature.

Les trois lois donnent la permittivité du milieu effectif ϵ_{eff} en fonction des permittivités des deux matériaux qui forment le composite, le polymère de permittivité ϵ_p et les charges de permittivité ϵ_{ch} , en tenant compte de la fraction volumique occupée par l'ensemble des charges dans le composite.

a) Loi de Lorentz-Lorenz

Le modèle de Lorentz-Lorenz propose simplement que le milieu effectif soit un mélange de molécules polarisables provenant des deux matériaux [BOR99].

La loi de Lorentz-Lorenz s'écrit:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_0}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_0} = \Phi \frac{\epsilon_{ch} - \epsilon_0}{\epsilon_{ch} + 2\epsilon_0} + (1 - \Phi) \frac{\epsilon_p - \epsilon_0}{\epsilon_p + 2\epsilon_0} \quad (II-3)$$

Ce modèle est le plus simple : il n'est cependant pas représentatif de notre configuration, à savoir des particules dispersées dans le polymère. Il ne prend pas en compte l'aspect sphérique des particules.

b) Modèle de milieu effectif : loi de Maxwell-Garnett

Le modèle de Maxwell-Garnett considère que chaque charge, supposée sphérique, se comporte individuellement comme une molécule polarisable. L'ensemble des charges dispersées dans le polymère se comporte comme en phase condensée baignant dans le polymère [MAX05][CAL96].

La loi de Maxwell-Garnett correspondant au modèle est alors :

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_p}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_p} = \Phi \frac{\epsilon_{ch} - \epsilon_p}{\epsilon_{ch} + 2\epsilon_p} \quad (II-4)$$

Dans ce modèle, le polymère se comporte comme le vide et n'interagit pas avec les charges. Cette loi n'est donc valable que pour de faibles fractions volumiques de charges.

c) *Modèle de milieu effectif approximatif : loi de Bruggeman*

Dans le modèle de Bruggeman, le milieu est un mélange de domaines de deux types différents, les charges et le polymère. Chaque domaine agit individuellement comme une molécule polarisable et l'ensemble des domaines se comporte comme en phase condensée baignant dans le milieu effectif. Ce modèle permet de prendre en compte l'interaction de chaque domaine avec les autres domaines environnants qui constituent le milieu effectif [ADA65].

La loi de Bruggeman obtenue est donc :

$$(1 - \Phi) \frac{\epsilon_p - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_p + 2\epsilon_{\text{eff}}} + \Phi \frac{\epsilon_{\text{ch}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{ch}} + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0 \quad (\text{II-5})$$

Cette loi semble donc la plus adaptée pour modéliser le composite étudié et estimer la permittivité effective du milieu.

2. Incorporation de charges dans le polymère

Les polymères à cristaux liquides ont des faibles permittivités diélectriques, entre 3 et 4 pour des fréquences allant de 1MHz à 1 GHz (pour un polymère LCP non chargé de la gamme Vectra de Ticona, une valeur de 3 est mesurée à 1MHz)[VEC08].

L'incorporation de charges minérales dans le polymère pour diminuer son anisotropie et permettre une meilleure adhésion au métal ne doit pas se faire au détriment de la valeur de la permittivité effective.

La permittivité maximale du polymère d'encapsulation spécifiée par le fabricant pour les applications HF est de 3,8 à 1 GHz.

a) *Propriétés diélectriques des charges*

Les charges minérales pouvant être incorporées sous forme de nanoparticules sont à base d'oxydes métalliques : SiO₂, ZnO, TiO₂. Les permittivités de ces matériaux, à 1MHz à 25°C, sont :

Nanoparticules	Permittivité diélectrique ϵ_{ch}
SiO₂	4
ZnO	8
TiO₂	80

Tableau II-1: Permittivités de différents oxydes métalliques

Les nanoparticules de TiO_2 et ZnO présentent des permittivités diélectriques nettement supérieures à celles des polymères à cristaux liquides.

Les nanoparticules de silice SiO_2 semblent donc a priori plus appropriées pour minimiser l'augmentation de la permittivité diélectrique du LCP après incorporation. C'est ce que nous allons vérifier dans la suite en estimant la permittivité effective du LCP chargé.

***b) Effet de l'incorporation des nanoparticules dans les polymères
LCP sur la permittivité***

La permittivité effective ϵ_{eff} du composite est estimée à l'aide des trois lois de mélange décrites précédemment (Lorentz-Lorenz, Maxwell-Garnett et Bruggeman) en fonction de la fraction volumique de SiO_2 incorporées dans le polymère LCP puis en fonction de la fraction massique de SiO_2 (cf Figure II-4).

Une permittivité de 3 est considérée pour le LCP. La densité de la silice SiO_2 utilisée est $\rho_{\text{SiO}_2} \approx 2,2 \text{ g/cm}^3$ contre $\rho_{\text{LCP}} \approx 1,4 \text{ g/cm}^3$ pour le polymère LCP non-chargé (de la gamme Vectra de Ticona).

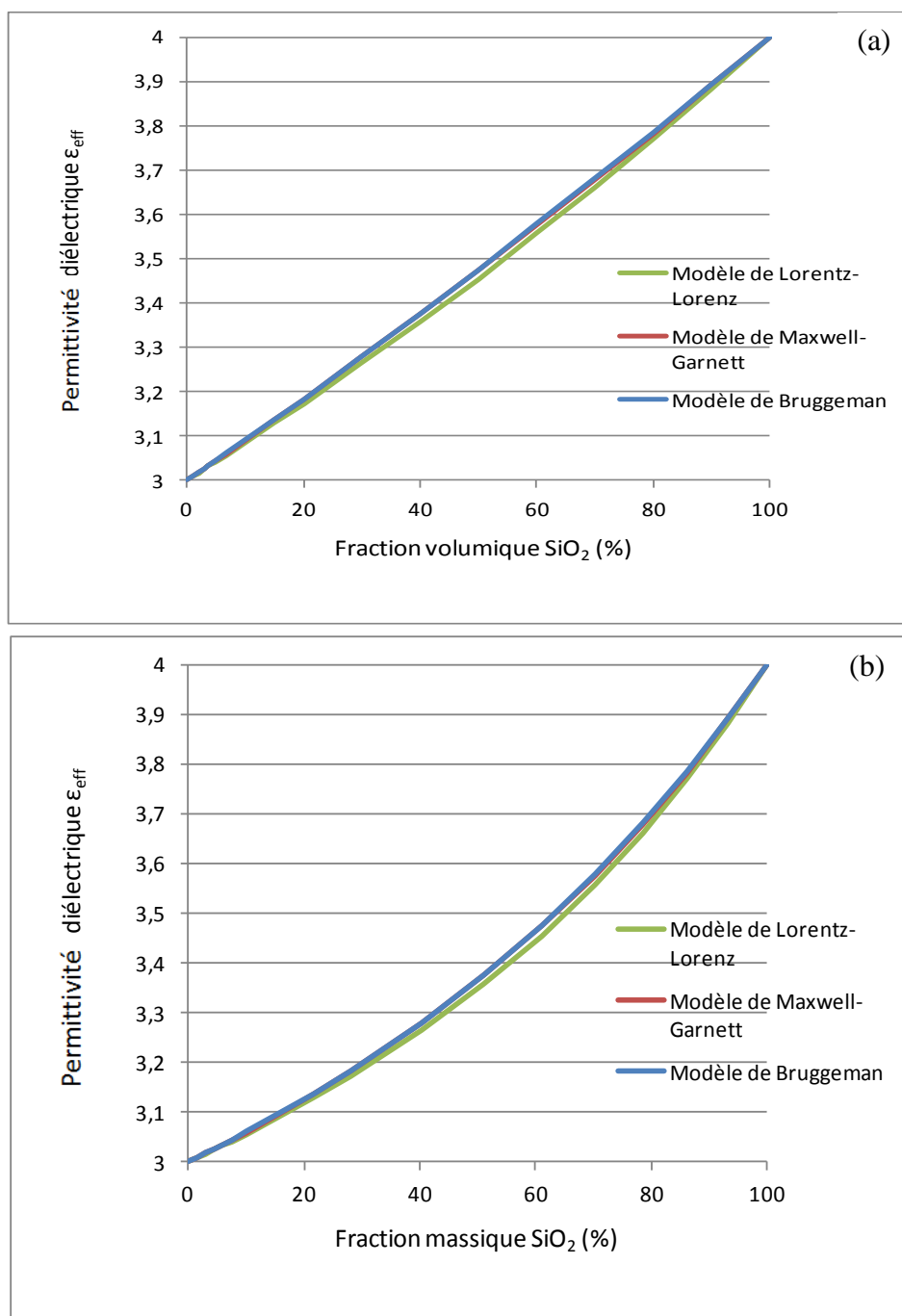


Figure II-4 : Permittivité diélectrique relative du polymère (LCP) chargé avec des particules de silice SiO_2 : (a) en fonction de la fraction volumique, (b) en fonction de la fraction massique

Les lois de mélange de Maxwell-Garnett et Bruggeman sont plus adaptées à la configuration polymère chargé en particules/nanoparticules d'après leur description même si la différence n'est pas significative ici.

D'après ces modèles, l'augmentation de la permittivité diélectrique du polymère après incorporation de charges minérales semble inévitable même si elle est minimisée avec des particules de dioxyde de silice SiO_2 . D'après les modèles, l'incorporation de 10% massique

de dioxyde de silice devrait entraîner une augmentation de la permittivité de seulement 2%, ce qui paraît raisonnable.

Dès lors, nous considérons des charges de dioxyde de silice SiO_2 que nous allons maintenant fonctionnaliser pour faciliter notamment son incorporation au LCP.

II. FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DES NANOPARTICULES DE DIOXYDE DE SILICE SiO_2

Différentes fonctionnalisations chimiques peuvent être greffées sur les nanoparticules de silice. L'objectif de la fonctionnalisation est d'améliorer d'une part l'interaction entre le polymère et la particule afin d'en faciliter la distribution et la dispersion, et d'autre part l'interaction entre le polymère et le cuivre du boîtier afin d'améliorer l'adhésion du LCP sur le métal.

1. Généralités sur la silice

La silice ou dioxyde de silicium, de formule brute générale SiO_2 , est l'un des matériaux les plus abondants de l'écorce terrestre et elle existe à l'état naturel sous différentes formes cristallines (quartz, trydimite, cristobalite...) mais également à l'état amorphe. Elle rentre aussi dans la composition de nombreux matériaux qui sont connus et utilisés de longue date.

Si l'on dénombre communément neuf formes cristallines de silice, dont les domaines de stabilité correspondent à des conditions de température et de pression bien précises dans le diagramme de phase, la plus connue est certainement le quartz, présent dans de nombreuses roches comme le granite, le grès ou le sable, d'où son appellation plus familière de « cristal de roche » [BUT67]. La silice en tant que matériau présente de nombreuses applications en raison de la large gamme de ses structures et de ses propriétés physico-chimiques qui dépendent fortement de son aspect macroscopique et de ses procédés de synthèse. Au niveau industriel, elle est dénommée spécifiquement selon son mode d'élaboration et on distinguera ainsi la silice précipitée de la silice colloïdale ou sublimée, de même que le gel de silice du verre de silice.

Pour citer quelques exemples, la silice sublimée, amorphe, à grande surface spécifique est un additif renforçant la rigidité mécanique ou la couleur. Les particules de silice amorphe ont une abrasivité limitée par rapport à la silice cristalline et sont donc compatibles avec le procédé de moulage. La silice précipitée, constituée d'agrégats de silice poreuse, est utilisée comme renfort de résine dans l'industrie pneumatique afin d'améliorer l'élasticité et l'anti-adhérence [BUG07]. C'est cette dernière qui sera utilisée dans notre étude car elle est déjà présente en solution est plus facilement manipulable chimiquement parlant.

2. Techniques de caractérisations des particules fonctionnalisées

a) *Diffusion dynamique de la lumière*

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) permet de déterminer la taille et la polydispersité des particules en suspension. Cette technique est basée sur la spectroscopie de corrélation photonique. En effet, les particules sont constamment en mouvement brownien. Par conséquent l'intensité de la lumière diffusée change avec le temps. Les particules les plus grandes se déplacent plus lentement que les particules plus petites ce qui implique une fluctuation de la lumière plus lente. Cette fluctuation de lumière est utilisée par la spectroscopie de corrélation photonique pour déterminer la taille des particules à l'aide d'un système optique et d'un photomultiplicateur. La fonction d'auto-corrélation suit une loi exponentielle décroissante avec le temps.

L'analyse de la fonction d'auto-corrélation sur un intervalle de temps suffisamment long permet de calculer le coefficient de diffusion D des particules en mouvement brownien. A partir de ce coefficient on peut calculer la taille des particules en utilisant la loi de diffusion de Stokes et de l'équation d'Einstein pour le mouvement brownien.

L'équation de Stokes-Einstein s'écrit :

$$D = \frac{K_b T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{II-6})$$

K_b : constante de Boltzmann

η : viscosité du solvant

D : coefficient de diffusion

R_h : rayon hydrodynamique

T : Température

Le rayon hydrodynamique comprend à la fois la taille de la particule mais aussi l'épaisseur de la couche de solvation.

Les analyses sont effectuées en dispersant les nanoparticules dans un solvant. Les échantillons sont plongés dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes. Les solutions obtenues, même après plusieurs heures de repos, doivent avoir une stabilité colloïdale satisfaisante.

b) *Analyse thermogravimétrique*

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un matériau en fonction de la température (à vitesse de chauffage constante), ou en fonction du temps (à température constante et / ou à perte de masse constante).

Cette méthode fournit des informations sur des phénomènes physiques, tels que les transitions de phase (vaporisation, sublimation, absorption et désorption ainsi que sur les phénomènes chimiques (chimisorption, désolvatation, (notamment déshydratation), décomposition.

L'ATG est couramment utilisée pour déterminer certaines propriétés des matériaux qui présentent une perte de masse en raison d'une décomposition, oxydation, ou de la perte de substances volatiles (comme l'eau).

Ses applications courantes sont la caractérisation des matériaux à travers l'analyse des modes de décompositions caractéristiques, des études sur les mécanismes de dégradation et de la cinétique de réaction, la détermination du contenu organique dans un échantillon, et des produits inorganiques (par exemple des cendres) contenus dans un échantillon. Elle peut également être utilisée comme analyse chimique. C'est une technique particulièrement utile pour l'étude des matériaux de type polymère, y compris les matières thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères, composites, films plastiques, fibres, revêtements et peintures.

c) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une technique utilisée pour obtenir un spectre infrarouge d'absorption, d'émission, de diffusion Raman ou de photoconductivité pour une substance solide, liquide ou gazeuse [WHI90][BAN90]. Un spectromètre FTIR recueille simultanément des données spectrales dans une large gamme spectrale. Cela confère un avantage significatif sur un spectromètre à dispersion qui mesure l'intensité sur une gamme étroite de longueurs d'onde.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau à partir de l'absorption d'un rayonnement infrarouge. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption. La Figure II-5 décrit le schéma de principe d'un spectromètre FTIR [DAL00][MART03].

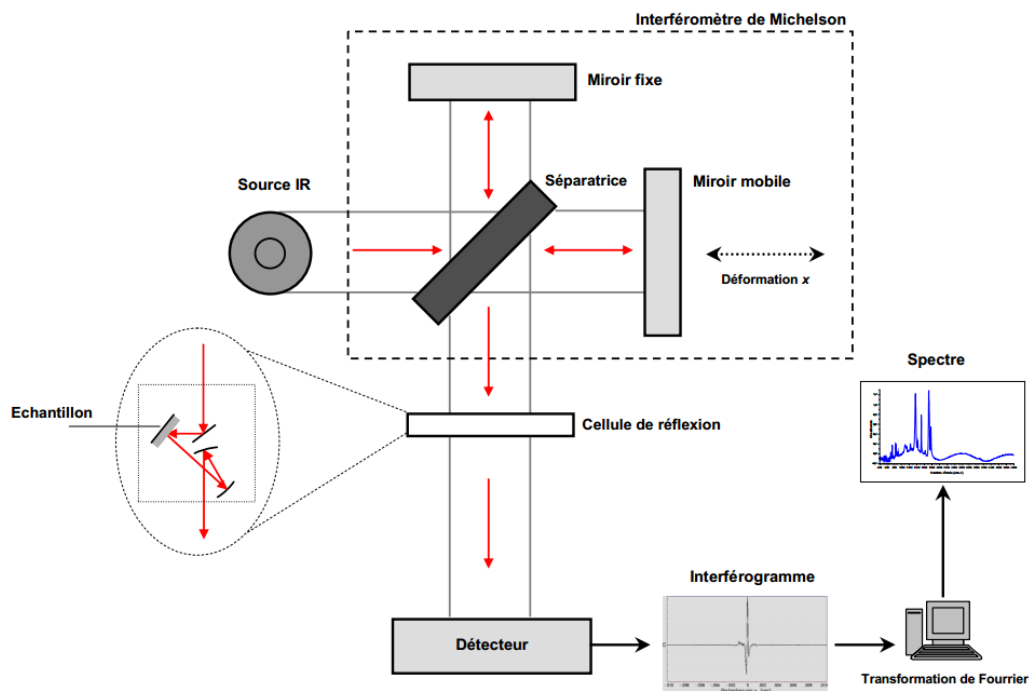


Figure II-5: Schéma de principe d'un spectromètre FTIR

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers un interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi depuis les deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît sous la forme d'un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Ce dernier est finalement converti en un spectre infrarouge grâce à une transformée de Fourier.

3. Fonctionnalisations chimiques

Les fonctionnalisations auxquelles nous nous sommes intéressés sont de type: hydroxyle (R-OH), phenyl ($\text{R-C}_6\text{H}_5$) et thiol/acide sulfonique (R-SH ou $\text{R-SO}_3\text{H}$). Outre la dispersion dans le LCP, l'enjeu de cette fonctionnalisation est aussi d'obtenir des agents de liaisons (chimiques et/ou physico-chimiques) avec les surfaces métalliques.

D'après la structure moléculaire des LCP, elles permettent de créer des liaisons hydrogène (à l'aide des groupements hydroxy et thiol) avec la double liaison de l'oxygène ou des liaisons de type π - π stacking avec les cycles phényle du polymère.

a) Hydroxyl/methyl SiO₂

La première fonctionnalisation chimique que nous avons retenue est à base de groupements hydroxy et méthyl (provenant du réactif utilisé). Le caractère hydrophile de la fonction OH (groupement hydroxyl) a pour rôle d'améliorer l'adhésion sur le cuivre alors que le caractère hydrophobe apporté par la fonction CH₃ (méthyl) a pour objectif de faciliter l'affinité avec le LCP.

Les réactifs de silice utilisés sont le « Binzil 30/360 » et le « Binzil 40/170 » de AkzoNobel. Les particules de silice ont une surface spécifique respectivement de 360 m²/g et 170 m²/g d'après fournisseur. Elles se présentent sous forme de solutions colloïdales en phase aqueuse. Ce sont les deux tailles de nanoparticules retenus.

Des analyses, à l'aide des appareils de mesure « Soehnle professional » permettent d'obtenir le pourcentage d'extrait sec des suspensions et « DLS Zetasizer 3000HSA », déterminant le diamètre moyen des nanoparticules. Les résultats sont résumés dans le tableau II-2.

	Binzil 30/360	Binzil 40/170
Extrait sec	33%	43%
Diamètre moyen des nanoparticules	7 nm	30 nm

Tableau II-2: Informations sur la silice « Binzil »

i. Synthèse

Les particules de silice sont diluées dans de l'eau distillée. Un précurseur hydroxy fonctionnel de type organosilane est préparé à l'aide de diethanolamine et d'ICPES (isocyanatopropyltriethoxysilane). Le protocole est présenté Tableau II-4.

Ce précurseur est ajouté à la solution avec de l'éthanol (pour la dissolution) et de l'ammoniac (pour être en milieu basique). Cette solution est laissée 1h sous agitation à 40°C.

Le réactif HMDS (bis(triméthylsilyl)amine) est ensuite ajouté afin de donner un caractère hydrophobe à la particule via les fonctions méthyl CH₃. Après cet ajout, la solution est laissée 1h30 sous agitation à 40°C.

La poudre est ensuite récupérée par décantation puis filtration. Elle est ensuite lavée plusieurs fois au THF (Tétrahydrofurane) et enfin séchée à l'étuve à 120°C pendant 6h.

Le protocole détaillé est présenté Tableau II-3 et II-4.

Réactifs	%wt	Conditions Expérimentales
Diethanolamine	29,81%	50°C 4h
ICPES	70,19%	

Tableau II-3: Protocole de préparation du précurseur hydroxy

	SiO ₂ fonctionnalisée hydroxyle/méthyle		
Réactifs	Masse (g)	%wt	Ordre d'ajout
SiO ₂ colloïdale	11,7	44%	1
eau distillée	7,37	28%	
Précuseur Hydroxy	1,4	4%	2
Ethanol	5	19%	
NH ₃	0,007		
HMDS	0,04	1,50%	3
NH ₃	0,01		

Tableau II-4 : Protocole de fonctionnalisation hydroxyl/méthyl

ii. Caractérisation FTIR

Les caractérisations FTIR permettent de vérifier que les fonctions chimiques ont bien été greffées à la surface des particules de silice « Binzil 30/360 » (Figure II-6a) et « Binzil 40/170 » (Figure II-6b). Les spectres sont réalisés sur l'appareil Nicolet iS10 de ThermoScientific.

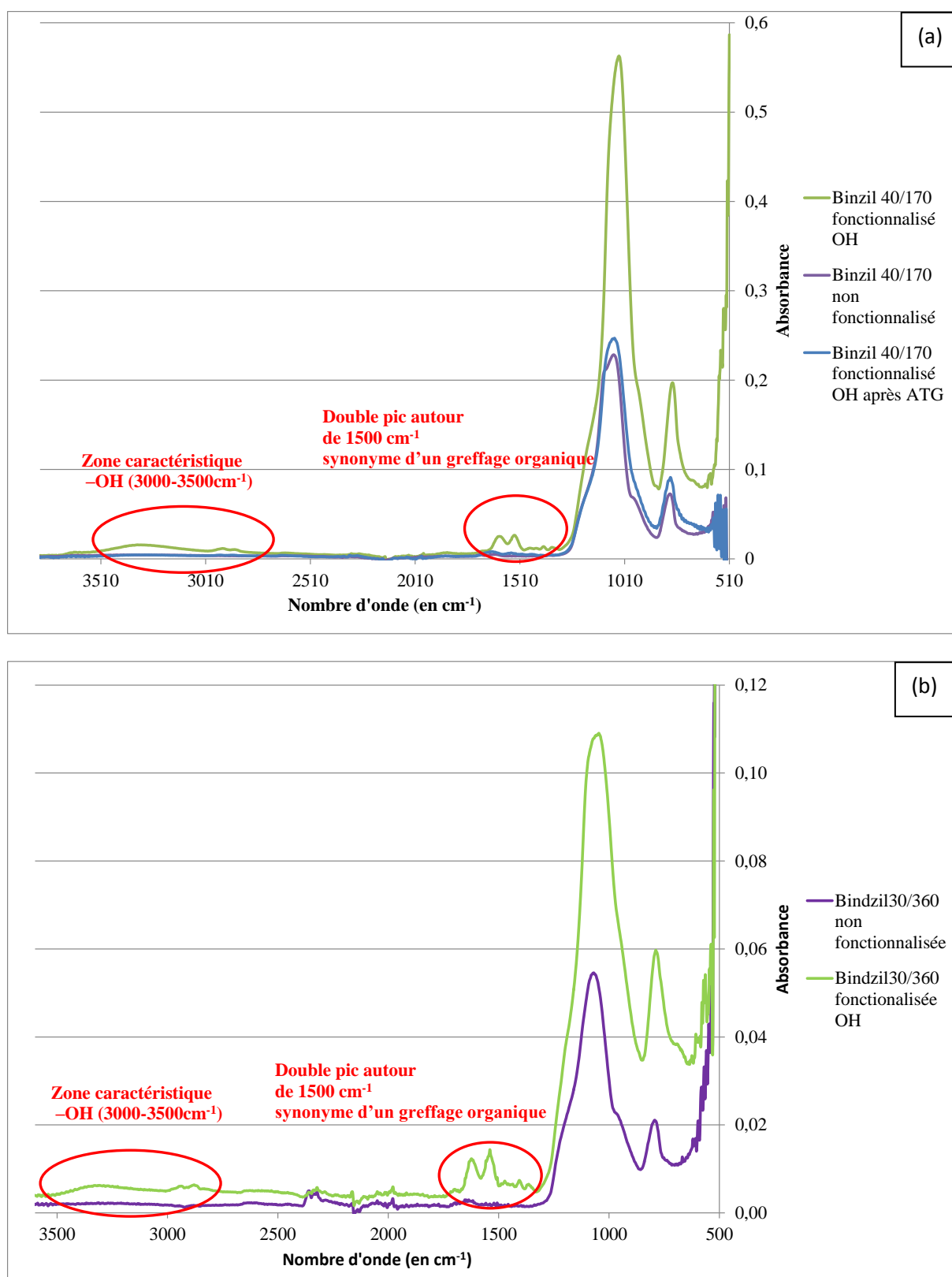


Figure II-6 : FTIR des nanoparticules SiO_2 Bindzil 40/170 fonctionnalisées hydroxyl (a) et des nanoparticules SiO_2 Bindzil 30/360 fonctionnalisées hydroxyl (b)

Quelle que soit la taille des particules de silice, en présence de fonctions OH, des pics apparaissent dans la bande 3000-3500 cm^{-1} (bande caractéristique de la fonction OH), autour de 2900 cm^{-1} et de 1500 cm^{-1} . Les pics à 2900 cm^{-1} correspondent au stretching des CH dans les chaînons alcanes du précurseur hydroxy. Les pics à 1533 cm^{-1} et 1615 cm^{-1} correspondent quant à eux respectivement au bending N-H et au stretching des C=O du pont urée que l'on trouve dans le squelette du précurseur hydroxy fonctionnel. Le stretchin et le bending sont illustré Figure II-7. Enfin l'augmentation de l'absorption vers 1210 cm^{-1} correspond aux groupements Si-CH₃. L'augmentation globale du massif entre 900 et 1100 cm^{-1} est caractéristique des ponts Si-O-Si qui sont donc formés lors de la fonctionnalisation. Le type de nanoparticules utilisées n'influence donc pas le greffage par des fonctions hydroxyle. Après un passage à l'ATG jusqu'à 300°C, la fonctionnalisation a disparu (combustion totale).

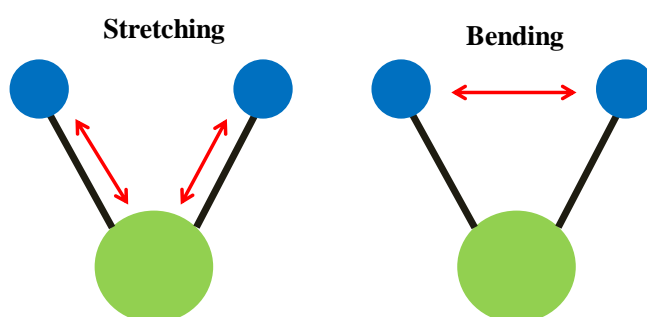
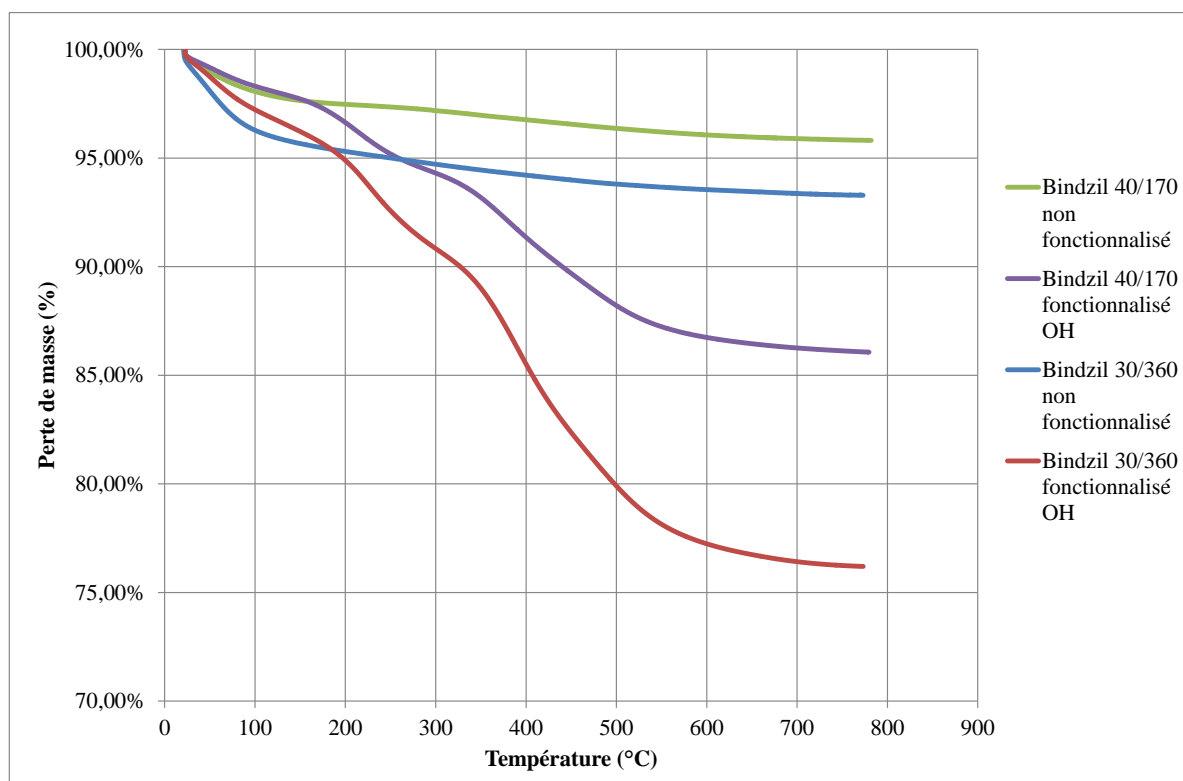


Figure II-7: Illustration des vibrations moléculaires: Stretching et Bending

iii. Caractérisation ATG

Les analyses par ATG permettent d'observer la décomposition des matériaux en fonction de la température et de déterminer le taux de fonctionnalisation des nanoparticules ainsi que sa stabilité thermique. La Figure II-8 présente les résultats obtenus. En effet, la température d'extrusion nécessaire pour nos composites est de 370°C donc les fonctions doivent résister au minimum à cette température.

Figure II-8: ATG des particules SiO_2 fonctionnalisées hydroxyl

Une perte de masse est observée à partir de 200°C correspondant à la dégradation des fonctionnalisations hydroxyles.

Le taux de fonctionnalisation OH correspond à la dégradation entre 150 et 300°C alors que les fonctionnalisations méthyl correspondent à la perte de masse après 300°C . Le taux de fonctionnalisation organique OH pour les particules « Bindzil 40/170 » est de l'ordre de 8% et celui de méthyl est de 6% alors que le taux de fonctionnalisation OH pour les particules « Bindzil 30/360 » est de 7% et 12% en méthyl. Le taux de fonctionnalisation est logiquement plus important avec les particules « Bindzil 30/360 » qui présentent une surface spécifique plus grande [MAH12].

Cette fonctionnalisation OH/méthyl n'est donc pas compatible avec l'application boîtier électronique car la température d'extrusion thermique, durant laquelle les nanoparticules sont ajoutées au LCP, monte jusqu'à 370°C pendant une trentaine de seconde. Les fonctionnalisations vont alors se dégrader.

b) Phényl SiO_2

La fonction hydroxy est remplacée par une fonction phényl. Le but est d'améliorer l'interaction silice / LCP en favorisant la stabilité des nanoparticules dans le LCP via des interactions π - π des cycles aromatiques des deux composés. D'après la littérature, cette fonction possède en outre une meilleure tenue thermique [ABD99][GAO07]. Le greffage est réalisé seulement sur le « Bindzil 40/170 », l'effet de la taille ayant été étudié précédemment.

i. Synthèse

Une solution acidifiée d'éthanol (EtOH), via de l'acide chlorhydrique (HCl), est préparée. La silice colloïdale est dispersée dans cette solution. Le PhTES (phenyl-triethoxysilane) est ensuite ajouté goutte à goutte pour éviter une précipitation. Après une heure laissée sous agitation à température ambiante, la solution est mise sous reflux à 85°C pendant 12h. Après retour à température ambiante, la poudre est laissée à décanter, puis filtrée, lavée trois fois à l'eau distillée, refiltrée et enfin séchée à l'étuve à 120°C pendant 6h. Le détail de la synthèse est donné Tableau II-5.

SiO ₂ fonctionnalisée phenyl			
Réactifs	Masse (g)	%wt	Ordre d'ajout
SiO ₂ colloïdale	5	19,47%	2
EtOH	18,5	72,03%	1
eau distillée	1,5	5,84%	
HCl 36%	0,065	0,25%	3
PhTES	0,6188	2,41%	

Tableau II-5 : Protocole de fonctionnalisation phényl

ii. Caractérisation FTIR

Le spectre FTIR est présenté Figure II-9.

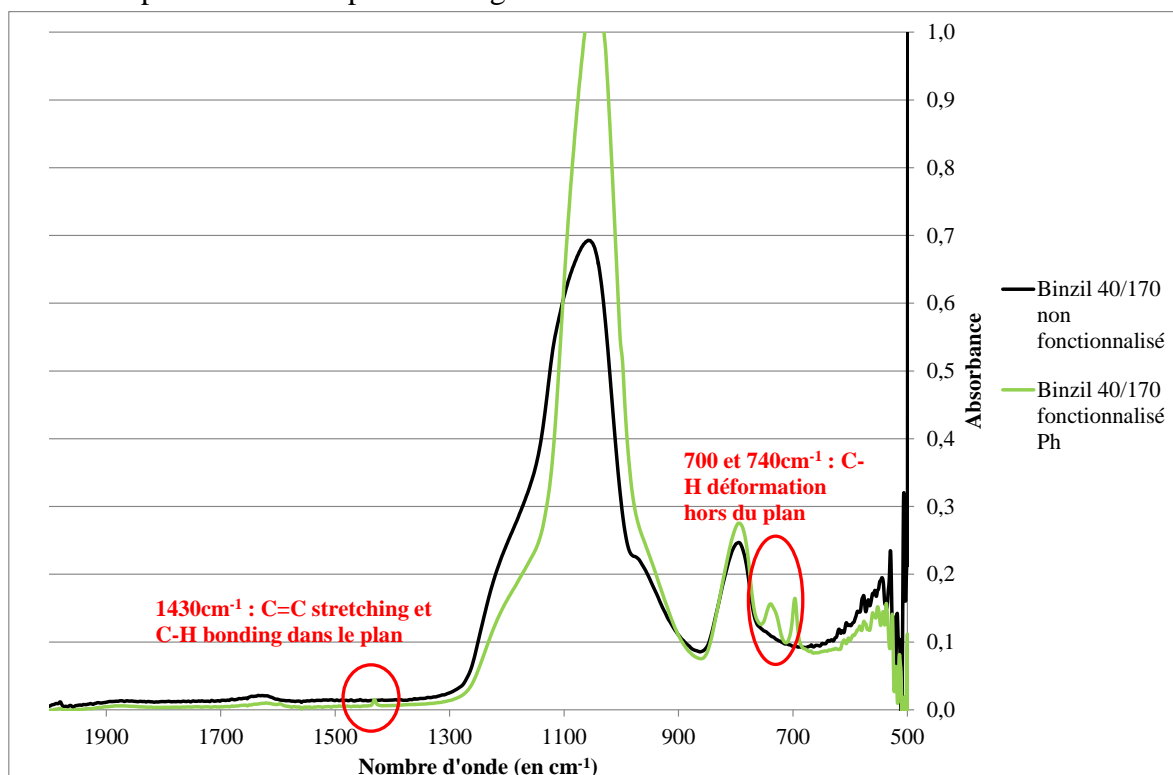


Figure II-9: FTIR des nanoparticules SiO₂ Bindzil 40/170 fonctionnalisées phényl

Deux séries de pics caractéristiques des cycles aromatiques apparaissent : la première entre 700 et 740 cm^{-1} (relative à des déformations C-H hors du plan) ; la seconde à 1430 cm^{-1} (stretching C=C et bonding C-H dans le plan).

La fonction phényle a donc bien été greffée à la surface des nanoparticules.

iii. Caractérisation ATG

L'ATG permet de vérifier la tenue thermique de la fonctionnalisation phényle. La perte de masse est comparée à celle de la fonctionnalisation hydroxyle dans les mêmes conditions (Figure II-10).

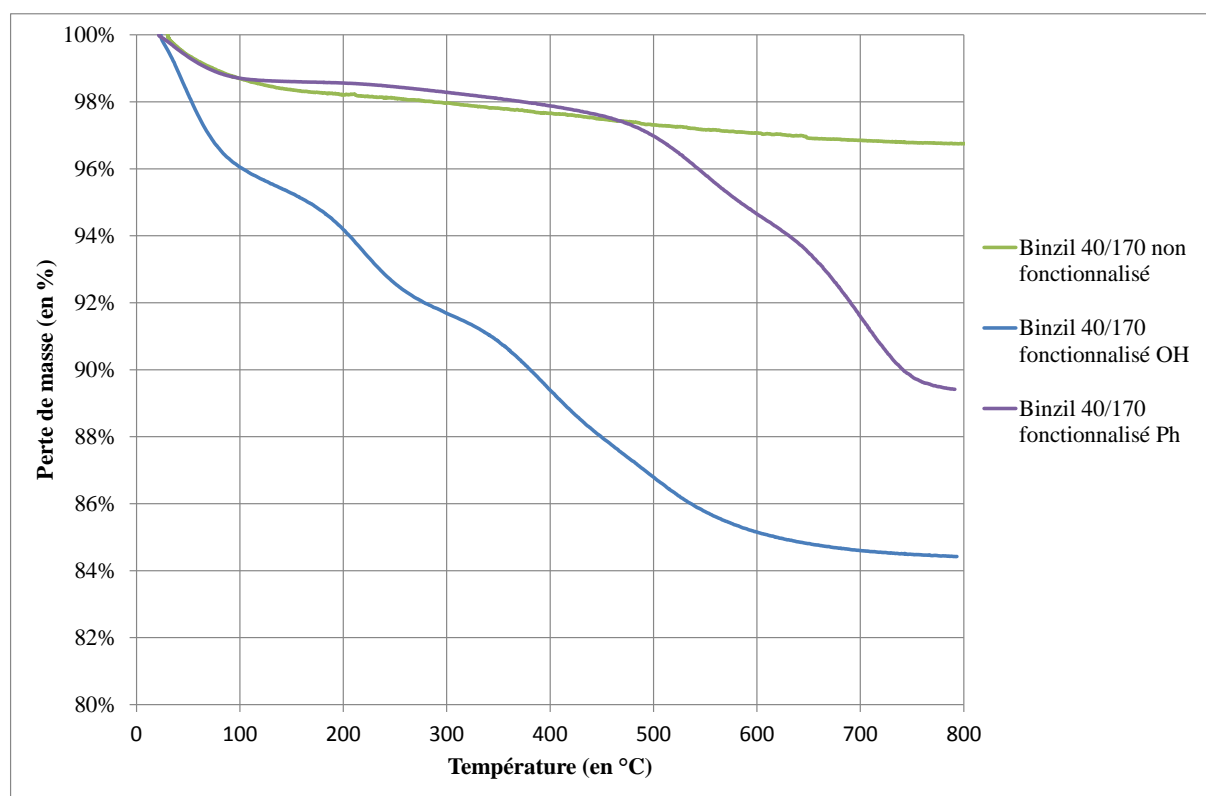


Figure II-10: ATG des particules SiO_2 fonctionnalisées phényle

D'après l'ATG, le taux de greffage avec la fonction phényle est d'environ 10% en masse. La tenue thermique est bien meilleure qu'avec la fonctionnalisation hydroxyle puisqu'elle commence seulement à se dégrader aux environs de 400°C. Elle est donc éligible pour notre application puisqu'elle supportera a priori l'extrusion du LCP.

c) Acide sulfonique SiO_2

La fonction acide sulfonique est maintenant greffée sur la silice. Elle présente une tenue thermique moins importante que la fonction phényle tout en étant supérieure à celle de la fonction hydroxyle [GIL07]. Le but est d'améliorer l'interaction LCP / cuivre afin de faciliter l'adhésion du boîtier sur le métal.

i. Synthèse

Une solution de SiO₂ colloïdale acidifiée, via l'acide chlorhydrique (HCl), est préparée. Le 3-mercapypropyltriméthoxysilane est ensuite ajouté goutte à goutte pour éviter une précipitation. Après une heure laissée sous agitation à température ambiante, la solution est mise sous reflux à 85°C pendant 12h. Après retour à température ambiante, la poudre est laissée à décanter, puis filtrée, lavée trois fois à l'eau distillée, refiltrée et enfin séchée à l'étuve à 150°C pendant 15h. Le détail de la synthèse est donné Tableau II-6.

Le produit obtenu correspond à une fonctionnalisation SH. Ce produit est plongé 12h dans une solution d'oxydation. La solution d'oxydation est composée de 10mL de H₂O₂ (30%), 10mL d'eau distillée et 10mL de méthanol. Le produit oxydé est suivi de 3 lavages à l'eau et d'un séchage de 12h en étuve à 150°C.

	SiO₂ fonctionnalisée phényle/acide sulfonique		
Réactifs	Masse (g)	%wt	Ordre d'ajout
SiO₂ colloïdale	6,18	23,03%	1
EtOH	18,5	68,85%	2
eau distillée	1,5	5,58%	
HCl 36%	0,065	0,24%	
3-mercapypropyltriméthoxysilane	1,332	2,00%	3

Tableau II-6 : Protocole de fonctionnalisation phényle/acide sulfonique

ii. Caractérisation FTIR

Le spectre FTIR des nanoparticules fonctionnalisées acide sulfonique est donné Figure II-11.

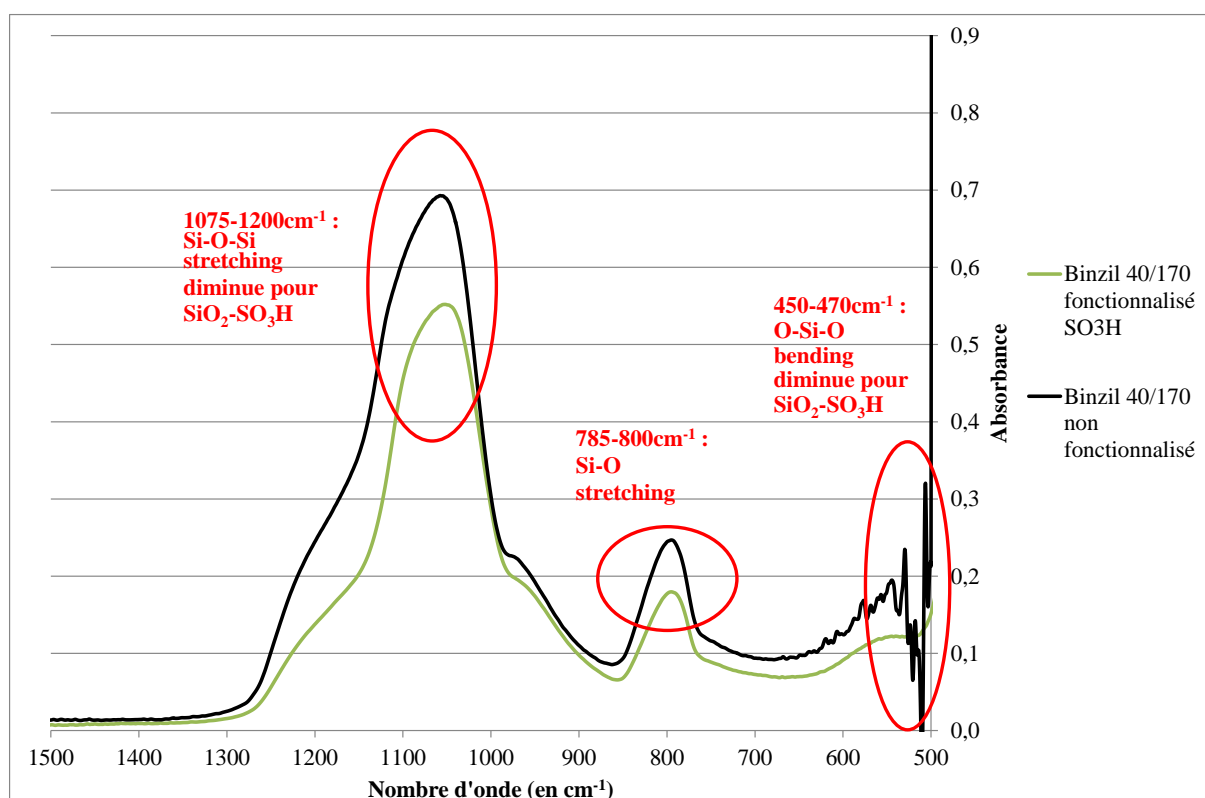


Figure II-11: FTIR des nanoparticules SiO_2 Bindzil 40/170 fonctionnalisées SO_3H

L'intensité des pics dans les bandes caractéristiques O-Si-O, entre 450 et 470 cm^{-1} , et 1075 et 1200 cm^{-1} diminue significativement après la fonctionnalisation. Une diminution du pic relatif au stretching Si-O (entre 785 et 800 cm^{-1}) est également observée.

La diminution des bandes caractéristiques d'une liaison covalente Si-O permet de conclure à un greffage satisfaisant des particules.

iii. Caractérisation ATG

La tenue thermique des particules de silice fonctionnalisées phényle/acide sulfonique est vérifiée par ATG (Figure II-12).

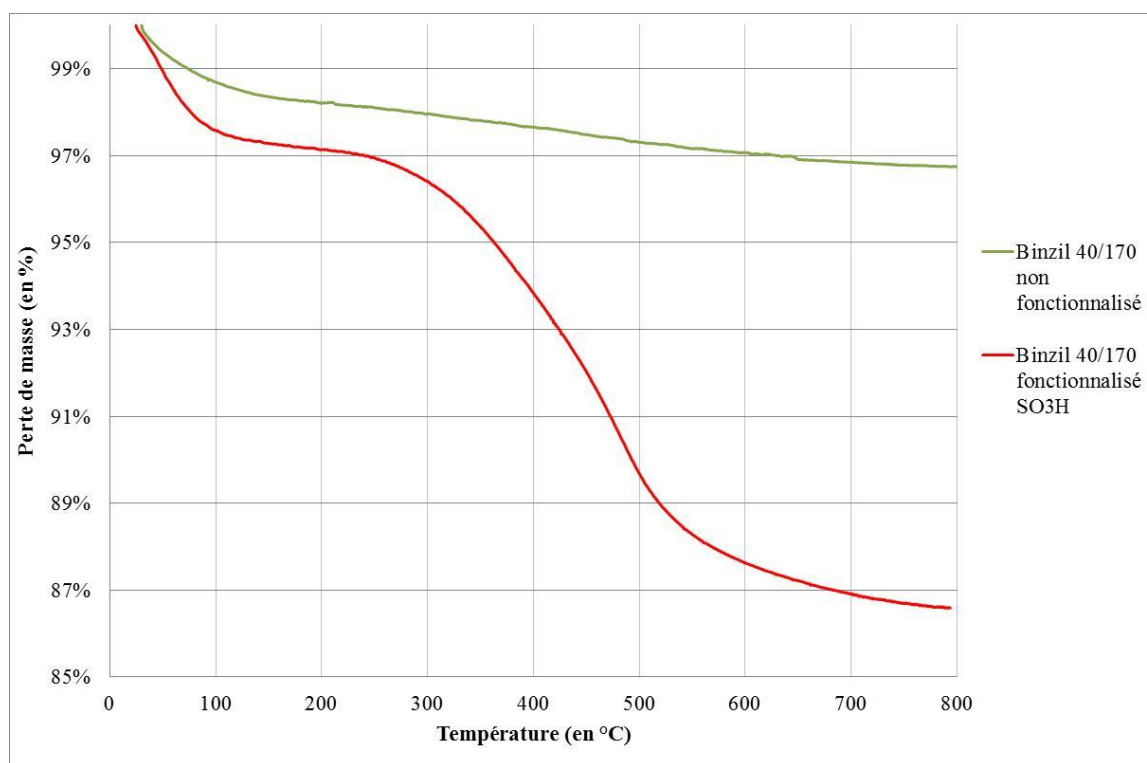


Figure II-12: ATG des nanoparticules Binzil 40/170 fonctionnalisées SO₃H

Le produit se dégrade à partir de 250°C et ce jusqu'à 600°C environ. Les particules fonctionnalisées SO₃H se dégradent plus tôt en température par rapport à une simple fonctionnalisation phényle. Le taux de greffage est d'environ 10% en masse.

Cette fonction est moins intéressante thermiquement que la fonction phényle dans le cadre de notre application puisque une partie des fonctions chimiques risque de se dégrader durant l'extrusion du LCP. Cette fonctionnalisation reste attrayante pour sa polarité qui peut permettre une amélioration de l'adhésion LCP / cuivre.

III. COMPOSITE LCP/NANOPARTICULES SiO₂

Les propriétés mécaniques des nanocomposites sont différentes de celles des matériaux composites traditionnels à cause d'un rapport surface/volume élevé du renfort, et de son facteur de forme important. Le renfort peut être sous différentes formes : particules (minéraux), feuillets (argiles exfoliées) ou fibres (nanotubes de carbone). L'interface matrice-renfort présente une grande surface qui est typiquement un ordre de grandeur plus grand que celle d'un matériau composite traditionnel. Cette interface implique qu'une faible quantité de renfort nanométrique peut avoir un effet significatif sur les propriétés macroscopiques du composite.

1. Extrusion thermique

Une extrudeuse bi-vis corotative est utilisée pour incorporer et disperser les particules de silice fonctionnalisées dans la matrice LCP. Elle est habituellement employée pour la granulation de polymère fabriqué en réacteur, pour le mélange de polymères ou de charges dans un polymère, voire pour quelques procédés de polymérisation. Cette extrudeuse a été utilisée chez la société SETUP située dans la région Rhône-Alpes.

Le principal effet d'une extrudeuse sur la matière est le cisaillement, qui dépend du profil de vis. La vitesse de rotation des vis peut être modifiée, ainsi que le profil de température et le débit de matière introduit dans l'extrudeuse. Il n'y a pas vraiment de mise sous pression de la matière comme dans une extrudeuse monovis. Les paramètres ont des effets très variés et différents selon les matières et/ou les charges. La configuration de l'extrudeuse est présentée figure II-13.

Configuration de l'extrudeuse :

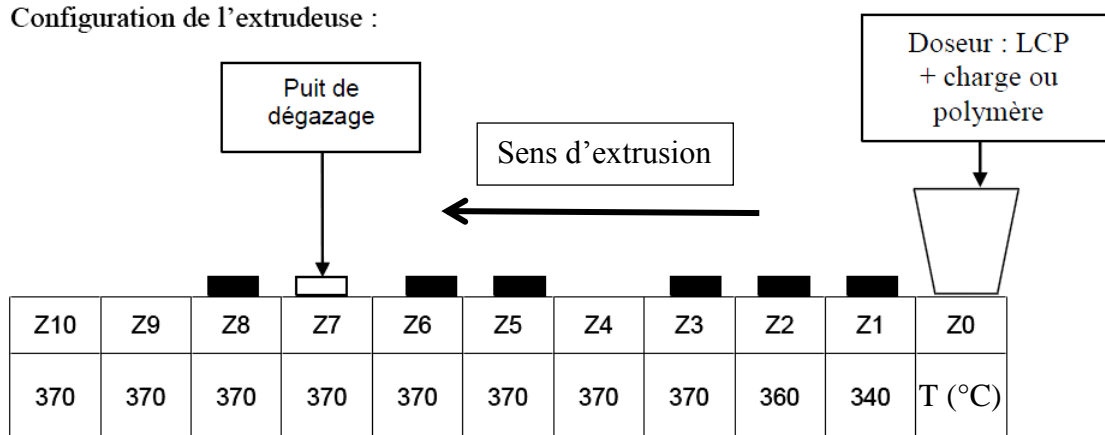


Figure II-13: Configuration de l'extrudeuse double vis avec les températures (en °C) du profil

Les zones Z0 à Z10 correspondent aux localisations des différents profils de vis. Les rectangles noirs sont les différentes entrées ou sorties possibles durant l'extrusion. La vitesse de cette extrudeuse est fixée à 200 tours par minute.

Le procédé d'extrusion permet de disperser une charge dans une matrice LCP fondue. L'ajout de silice semble augmenter la viscosité apparente du produit final, en sortie d'extrudeuse.

2. Choix des nanocomposites

Le LCP utilisée est le Vectra S475 de Ticona. Les différentes particules de silice introduites dans le LCP sont rassemblées dans le Tableau II-7.

Echantillons	Silice (wt %)	Surface spécifique (m ² /g)	Fonctionnalisation
A	-	-	-
B	10	170	-
C	10	360	-
D	10	170	OH/CH ₃
E	20	170	OH/CH ₃
F	5	170	Ph
G	10	170	Ph
H	10	170	SO ₃ H

Tableau II-7: Particules de silice mélangées au LCP

Le LCP seul (sans silice) est utilisé comme référence (échantillon A). Les échantillons B et C, à base de silice Binzil 40/170 et Binzil 30/360 non fonctionnalisées permettront d'étudier l'influence de la taille des particules. Les échantillons D et E sont réalisés à partir de silices Binzil 40/170 fonctionnalisées OH/CH₃ alors que les échantillons F et G, également à base de Binzil 40/170 sont fonctionnalisés par du phényle. Enfin, l'échantillon H possède une fonction acide sulfonique.

3. Techniques de caractérisation des composites

Des outils supplémentaires sont nécessaires pour caractériser les propriétés thermomécaniques des composites.

a) Microscopie Electronique par Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) donne des images de l'échantillon ce qui permet d'avoir assez rapidement accès à la taille, à la forme et à la dispersion des particules.

Cette technique permet également de vérifier que les particules sont bien individualisées ou d'observer si des agglomérats se sont formés au cours des phases de lavage et de séchage.

Le principe général est en somme assez simple: l'échantillon à observer est balayé par un faisceau électronique et on vient détecter les électrons secondaires de très faible énergie qui sont produits suite au bombardement de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit. Le MEB réalise donc une topographie de l'échantillon à analyser, c'est pourquoi le MEB fournit des images en noir et blanc où chaque nuance de gris est le résultat de l'intensité du courant détecté.

b) Essai de traction

Un essai de traction permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau quelconque.

Cet essai permet de caractériser les matériaux, indépendamment de la forme de l'objet sollicité ou de la performance d'un assemblage mécanique. Comme tout essai mécanique, l'essai de traction reproduit une sollicitation simple, donc éloignée des sollicitations réelles, mais facilement maîtrisables et reproductibles.

Cet essai consiste à placer une petite barre (le plus souvent sous la forme d'haltère) du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur la barre jusqu'à sa rupture. On enregistre l'allongement et la force appliquée, que l'on convertit ensuite en déformation et contrainte.

Le déplacement de la travée de l'appareil permet de calculer la déformation, appelée « extension » et notée e :

$$e = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{II-7})$$

L_0 : la longueur entre repères

ΔL : l'allongement de l'éprouvette

La force F , mesurée par un dynamomètre permet de calculer la contrainte, appelée « charge unitaire » et notée R :

$$R = \frac{F}{S_0} \quad (\text{II-8})$$

S_0 : l'aire de la section droite de l'éprouvette

L'essai de traction donne plusieurs valeurs importantes :

- le module de Young, E , ou module d'élasticité longitudinal, exprimé en mégapascals (MPa) ou en gigapascals (GPa) ;
- la limite d'élasticité (lorsqu'elle existe), R_e , σ_e ou σ_y (yield stress), qui sert à caractériser un domaine conventionnel de réversibilité ;
- la résistance à la traction R_m ou σ_m , qui définit la limite à la rupture ;
- l'allongement à la rupture A , qui mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture, propriété intéressante dans certaines applications ;
- le coefficient de Poisson, ν , qui correspond à la fraction (ou le pourcentage) de déformation transversale divisée par la fraction (ou le pourcentage) de déformation axiale.

c) Analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique (DMA), ou spectrométrie mécanique dynamique, est une méthode de mesure de la viscoélasticité. Cette méthode d'analyse thermique permet l'étude et la caractérisation des propriétés mécaniques de matériaux viscoélastiques, tels que les polymères.

Un instrument de DMA permet de déterminer les grandeurs physiques intrinsèques suivantes :

- les modules complexes de Young (noté E^*) et de Coulomb (G^*), ainsi que la viscosité complexe (η^*)
- le facteur d'amortissement aussi appelé facteur de perte, tangente delta ($\tan \delta$)
- la température de transition vitreuse (T_g)

L'analyse mécanique dynamique consiste à appliquer au matériau une sollicitation mécanique sinusoïdale (contrainte), et à mesurer la réponse du matériau à cette sollicitation (déformation) via une flexion trois points. La flexion trois points est un essai mécanique classique. Il représente le cas d'une poutre posée sur deux appuis simples (appuis linéaires rectilignes qui, dans un problème plan, équivalent à une liaison ponctuelle) et soumise à une charge concentrée, appliquée au milieu de la poutre avec elle aussi un contact simple. Un schéma est présenté Figure II-14.

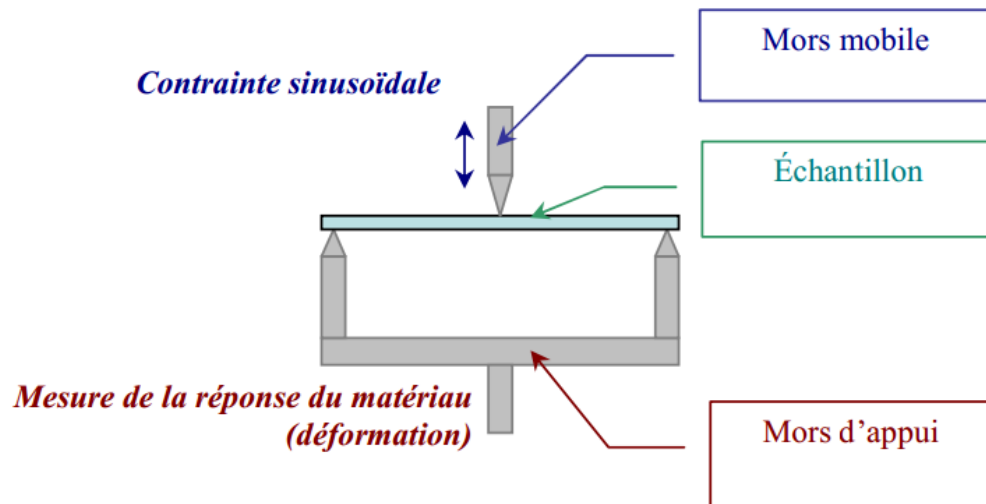


Figure II-14: Analyse mécanique dynamique, sollicitation en flexion trois points

d) Dilatométrie

Un dilatomètre mesure les variations de volume provoqué par un phénomène physique ou chimique. Un dilatomètre bien connu est le thermomètre à mercure, en verre, dans lequel le changement de volume de la colonne de liquide est directement relié à la variation de température.

La dilatation thermique α est définie par:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II-9})$$

où V représente le volume, T la température et p la pression.

4. Caractérisation des nanocomposites extrudés

a) LCP seul

Les images sont réalisées à l'aide d'un MEB Lea Zeiss 1530. Le LCP seul (sans silice) est d'abord observé. Les clichés présentés Figure II-15 permettent d'identifier les composés déjà présents dans le LCP commercial. En effet, dans la plupart des composés polymériques commerciaux, des charges minérales sont ajoutées pour le renforcement mécanique [WAG97].

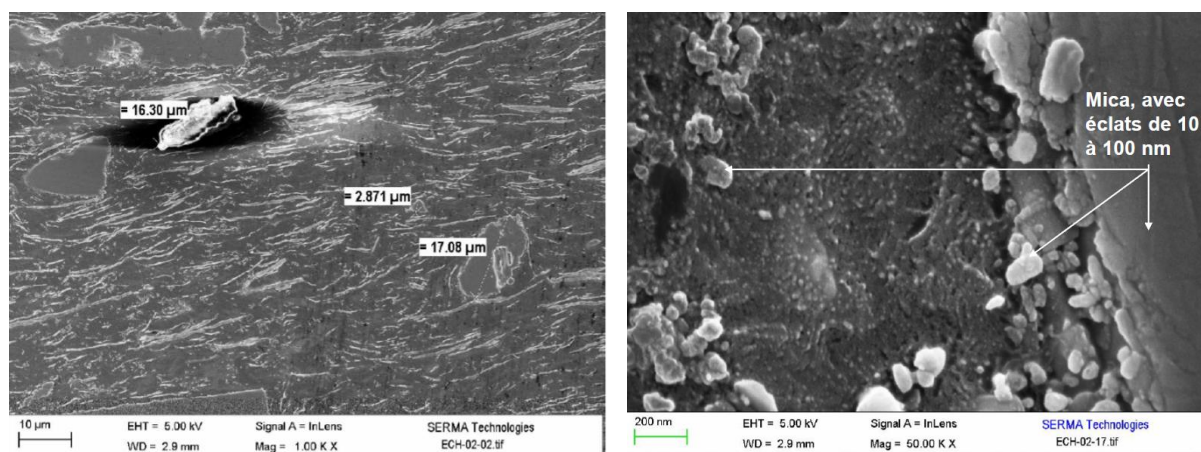


Figure II-15: Images MEB du LCP Vectra S475

Cette observation MEB est couplée à une analyse EDX (analyse dispersive en énergie) afin d'identifier les composés. Deux éléments sont retrouvés : du mica et de la fibre de verre. Ce sont deux éléments couramment utilisés dans le renforcement de polymère [COR06].

La fibre de verre a une longueur moyenne de 10 µm d'après les observations sur la Figure II-15. Le diamètre des éclats de mica est compris entre 10 et 100 nm (surface lisse).

b) LCP chargé SiO_2 non fonctionnalisée

Les échantillons à base de LCP chargé à 10% en masse en silice non fonctionnalisée sont analysés. Les échantillons B et C (particules de silice de taille différente) sont présentés Figure II-16 (Binzil 40/170 => 30nm) et II-19 (Binzil 40/360=> 7nm).

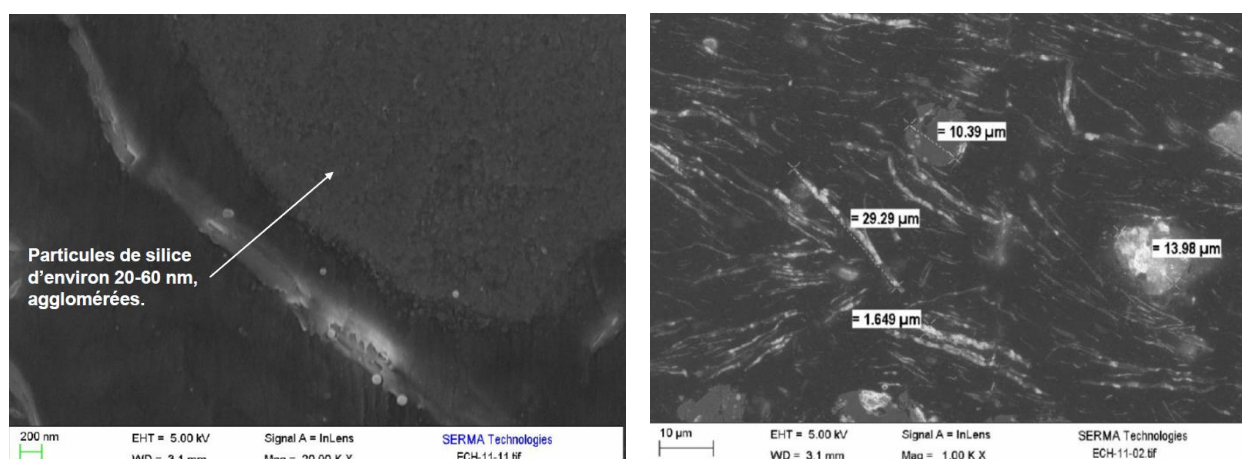


Figure II-16: Images MEB de LCP – 10% en masse nanoparticules SiO_2 Binzil 40/170 non fonctionnalisées

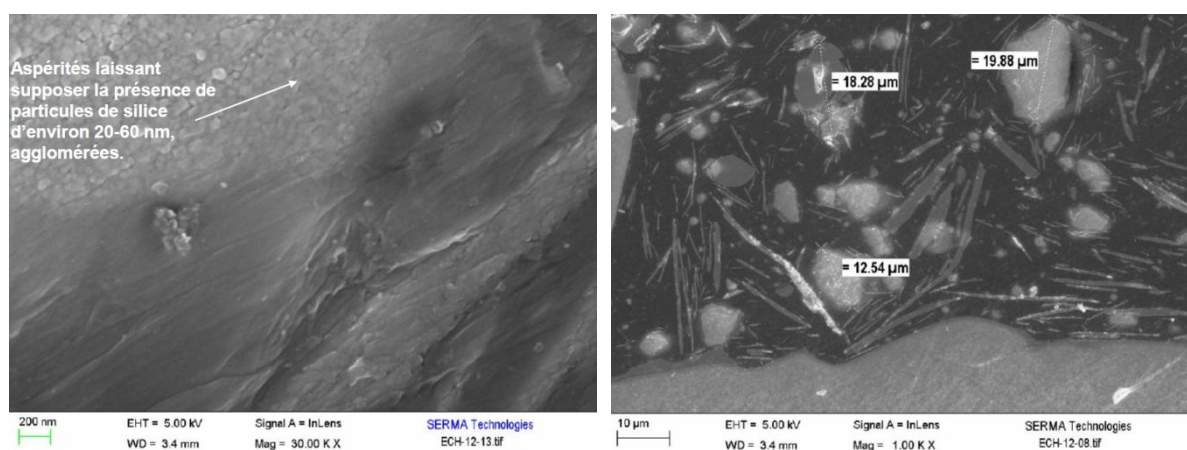


Figure II-17: Images MEB de LCP – 10% en masse nanoparticules SiO_2 Binzil 30/360 non fonctionnalisées

D'après les clichés des Figures II-16 et II-17, la silice est toujours sous forme de particules après extrusion thermique mais des agglomérats sont observés. Les particules ont un diamètre moyen compris entre 20 et 60 nm. La taille des agglomérats se situe entre 1 et 50 µm. Ces agglomérats se créent vraisemblablement par la réaction de condensation entre des SiOH de surface des nanoparticules. En raison de cette réaction de condensation survenant durant la phase d'extrusion, la taille de particules observées est supérieure à celle attendue.

La taille des particules de silice initiale n'a a priori pas d'influence sur leur dispersion dans la matrice LCP.

c) LCP chargé SiO_2 fonctionnalisée OH/CH_3

Les composites chargés à 10% et 20% en masse en silice (Binzil 40/170) fonctionnalisée hydroxyle/méthyle (échantillon D et E) sont observés au MEB (Figures II-18 et II-19).

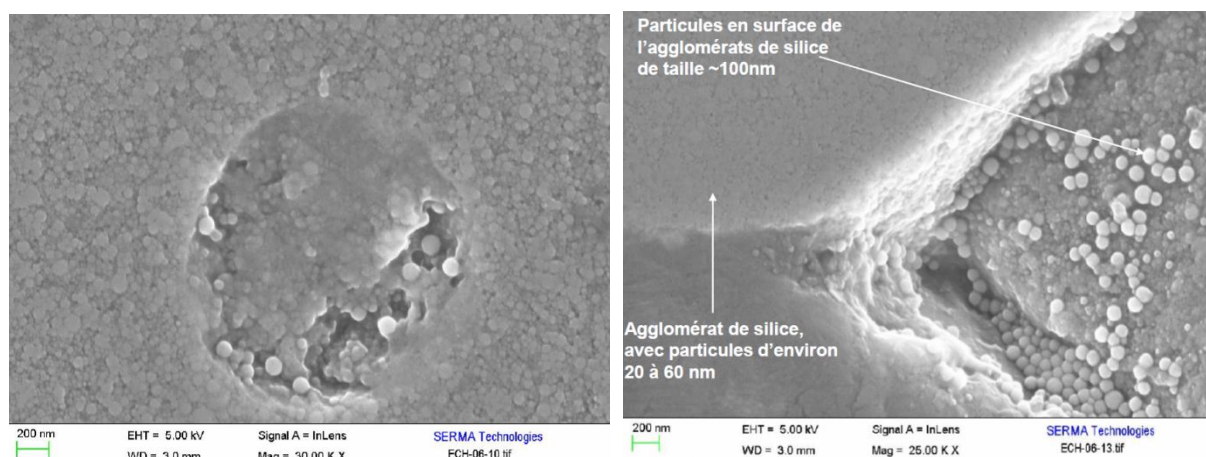


Figure II-18: Images MEB de LCP – 20% en masse de nanoparticules SiO₂ Binzil 40/170 fonctionnalisées OH/CH₃

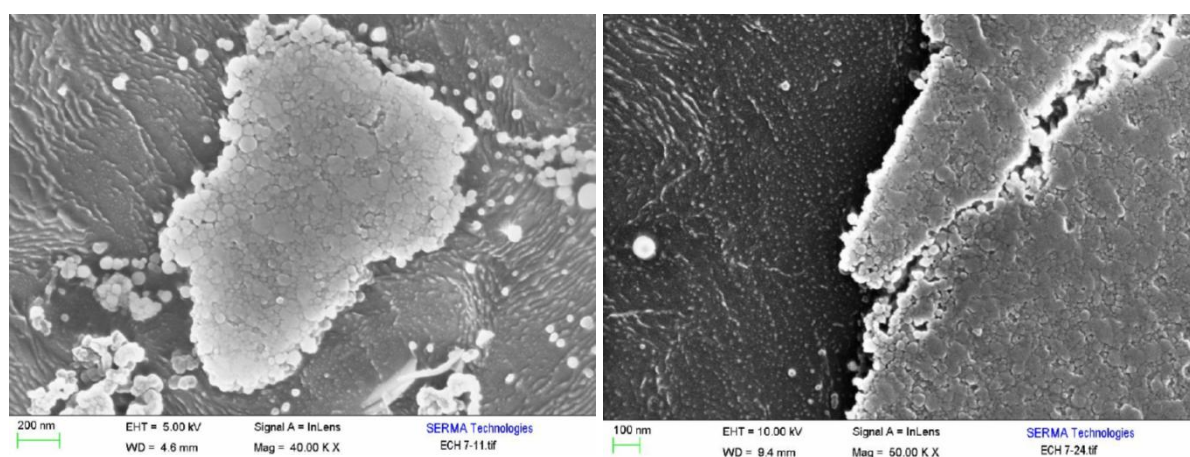


Figure II-19: Images MEB de LCP – 10% en masse de nanoparticules SiO₂ Binzil 40/170 fonctionnalisées OH/CH₃

Comme dans le cas précédent, les nanoparticules SiO₂ ont un diamètre moyen compris entre 40 et 100nm quel que soit le taux de silice. Les agglomérats ont une taille entre 1 et 50µm. La fonctionnalisation OH/CH₃ n'a pas d'effet significatif sur la dispersion et la taille des agglomérats formés après extrusion.

d) LCP chargé SiO₂ fonctionnalisée Ph

Les composites chargés à 5% et 10% en masse en silice (Binzil 40/170) fonctionnalisée phényle (échantillon F et G) sont analysés.

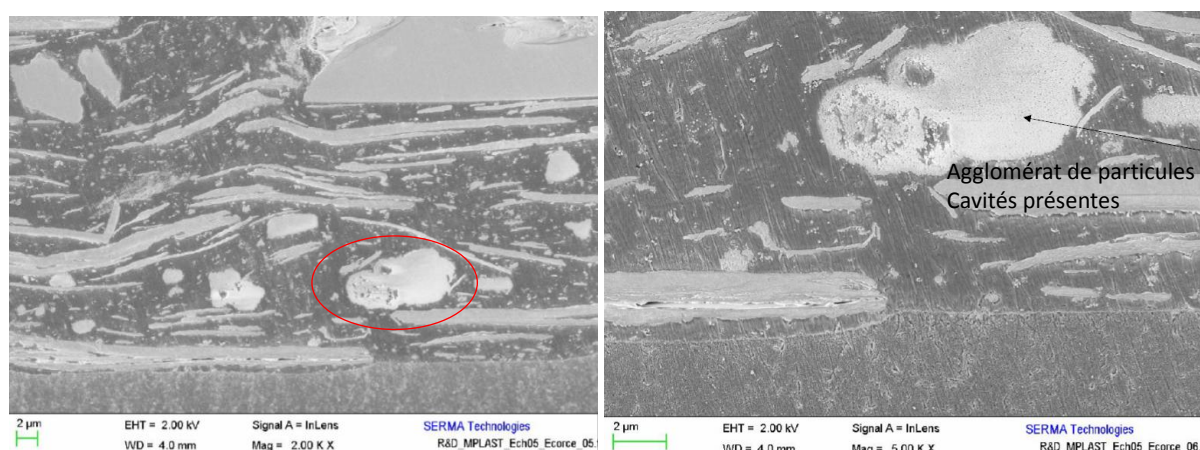


Figure II-20: Images MEB de LCP – 5% en masse de nanoparticules SiO₂ Binzil 40/170 fonctionnalisées Ph

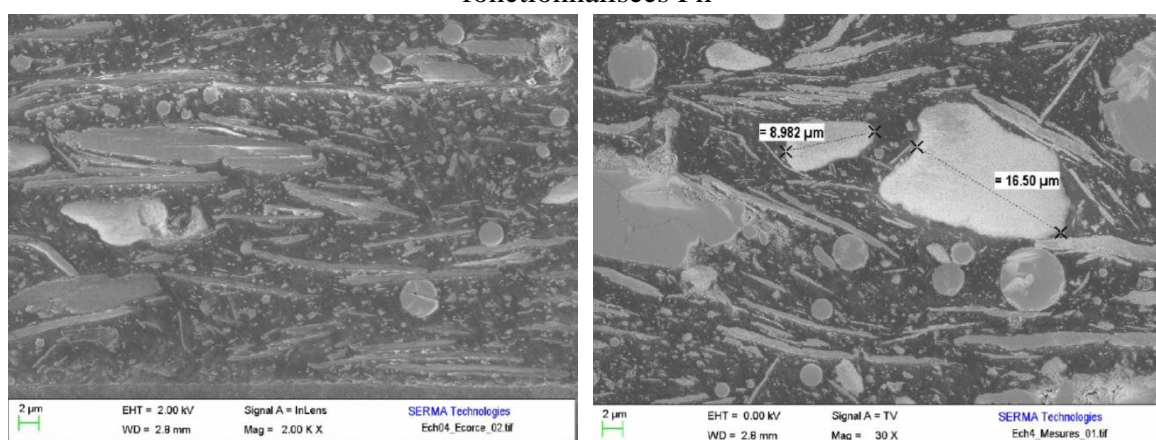


Figure II-21: Images MEB de LCP – 10% en masse de nanoparticules SiO₂ Binzil 40/170 fonctionnalisées Ph

D'après les images Figures II-20 et II-21, la taille des agglomérats et des particules de silice sont similaires quel que soit le pourcentage massique. Les agglomérats de particules ont une taille comprise entre 8 et 17 μm . Les particules ont un diamètre compris entre 10 et 60 nm. Les agglomérats sont donc plus petits avec la fonctionnalisation phényle.

La fonctionnalisation phényle diminue les chances de réaction de condensation entre les SiOH périphériques, moins nombreuses, ce qui diminue la taille des agglomérats. Les interactions entre les groupements phényle étant plus faibles qu'entre les groupes SiOH, les interactions entre les particules de silice sont réduites. Les réactions « parasites » d'hydrolyse sont moins présentes.

e) LCP chargé SiO₂ fonctionnalisé SO₃H

Le LCP chargé en silice fonctionnalisée acide sulfonique (échantillon H) est enfin observé.

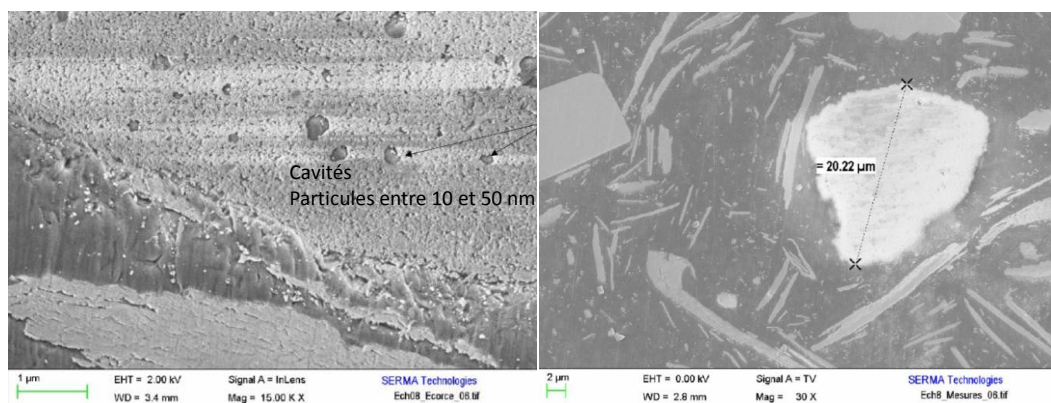


Figure II-22: Images MEB de LCP – 10% en masse de nanoparticules SiO₂ Binzil 40/170 fonctionnalisées SO₃H

D'après les images Figure II-22, les agglomérats de particules ont une taille comprise entre 8 et 20 μm . Les particules ont un diamètre entre 10 et 50 nm. La taille et la dispersion des particules sont comparables à ce qui est observé avec la fonctionnalisation phényle.

f) Conclusion

D'après les images réalisées sur les différents échantillons, il semble que les particules les mieux dispersées et possédant les agglomérats les plus petits sont les Binzil 40/170 fonctionnalisées phényle ou acide sulfonique.

5. Caractérisation par Essai de traction

Le module de Young est mesuré via des essais de traction. Pour cela, des éprouvettes à base des composites du Tableau II-8 sont préparées. Les éprouvettes sont de type 5A, de forme « haltère » répondant à la norme ISO 527-3. L'éprouvette est représentée sur la Figure II-23. Elles sont réalisées à l'aide d'une machine de micro-injection DSM Xplore à l'INSA de Lyon.

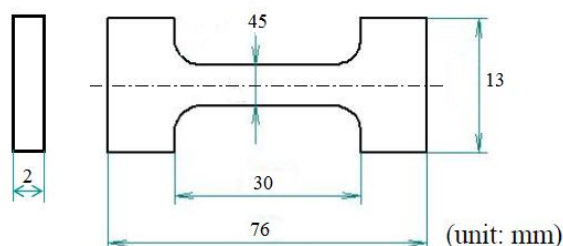


Figure II-23 : Epreuve de traction

Les valeurs de module de Young mesurées sont rassemblées dans le Tableau II-8. Les éprouvettes de tractions étant moulées dans le sens d'injection, c'est donc le module de Young dans la direction d'injection qui sera mesuré via cette méthode de caractérisation.

Echantillons	Silice (wt %)	Surface spécifique (m ² /g)	Fonctionnalisation	Module de Young (GPa)
A	-	-	-	14,03
B	10	170	-	12,10
C	10	360	-	10,89
D	10	170	OH/CH ₃	11,73
E	20	170	OH/CH ₃	11,10
F	5	170	Ph	11,32
G	10	170	Ph	10,92
H	10	170	SO ₃ H	11,35

Tableau II-8: Résultats des essais de traction

En présence de charges de silice SiO₂, le module de Young diminue significativement. La valeur du module de Young est similaire avec ou sans fonctionnalisation. Une valeur minimale est obtenue avec le composite contenant les plus petites particules de silice (échantillon C). Dans une matrice polymère isotrope classique, l'ajout de silice provoque une augmentation du module de Young [LEE03]. Le contraire est ici observé.

Afin de valider ou d'infirmer le résultat précédent, des mesures de module de Young sont réalisées par DMA dans deux directions, la direction d'injection considérée lors des essais de traction et la direction transversale, à différentes températures.

En effet, il est possible que l'addition de particules de silice précipitée dans le LCP modifie et réduit l'anisotropie du matériau. Les résultats présentés correspondent à un module de Young mesuré dans la direction d'injection. Le module de Young est généralement plus bas dans la direction transversale [VEC08].

6. Caractérisation par Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les essais de DMA sont effectués sur un appareil de Triton Technologie. Ils permettent d'obtenir le module de Young dynamique en fonction de la température dans la gamme [25 - 200°C]. Les tableaux II-9 et II-10 présentent les résultats obtenus dans la direction d'injection Md et la direction transversale Td.

Tous les composites du Tableau II.8 ne sont pas testés en DMA. Nous avons choisi des échantillons représentatifs permettant des comparaisons pertinentes.

Module de Young dans la direction Md (en GPa)				
Température Echantillons	50°C	100°C	150°C	200°C
LCP – 10% SiO ₂	6,20	4,80	3,10	2,80
LCP – 10% SiO ₂ /Ph	6,20	4,90	3,10	2,30
LCP – 10% SiO ₂ /SO ₃ H	6,10	4,80	3,00	2,00
LCP S475 seul	7,10	5,50	3,80	3,00

Tableau II-9: Module de Young Dynamique dans la direction d'injection

Module de Young dans la direction Td (en GPa)				
Température Echantillons	50°C	100°C	150°C	200°C
LCP – 10% SiO ₂	4,20	3,20	2,20	1,80
LCP – 10% SiO ₂ /Ph	4,10	3,00	1,90	1,50
LCP – 10% SiO ₂ /SO ₃ H	4,20	3,30	2,00	1,50
LCP S475 seul	3,60	2,70	1,60	1,40

Tableau II-10: Module de Young Dynamique dans la direction transversale

Quelles que soient la direction et la fonction greffée, le module de Young diminue avec la température. En présence de charges de silice fonctionnalisées ou non, le module de Young diminue dans la direction d'injection. Ces résultats confirment donc ceux obtenus précédemment par traction. En revanche, le module de Young augmente dans la direction transversale.

Le tableau II-11 présente les valeurs des facteurs d'anisotropie mécanique, correspondant au rapport E_{Md}/E_{Td} , des différents essais.

Température Echantillons	Facteur d'anisotropie (E_{Md}/E_{Td})			
	50°C	100°C	150°C	200°C
LCP – 10% SiO₂	1,48	1,50	1,41	1,56
LCP – 10% SiO₂/Ph	1,51	1,63	1,63	1,53
LCP – 10% SiO₂/SO₃H	1,45	1,45	1,50	1,33
LCP S475 seul	1,97	2,04	2,38	2,14

Tableau II-11: Facteur d'anisotropie mécanique en fonction de la température

A une température donnée, le facteur d'anisotropie mécanique diminue de 25% après l'ajout de nanoparticules de silice. Les fonctionnalisations chimiques ont peu d'effet sur cette modification.

Dans une matrice polymère classique, l'ajout de silice induit une augmentation du module de Young. Le contraire est observé avec le LCP. Comme beaucoup de polymères commerciaux, le LCP est chargé avec divers composants tels que le mica et la fibre de verre qui augmentent l'orientation lors de l'injection augmentant ainsi l'anisotropie. L'ajout de silice diminue cette orientation et réduit l'anisotropie.

7. Caractérisation par dilatométrie

Un dilatomètre est utilisé pour mesurer le coefficient de dilatation thermique (CTE). Les échantillons sont sous la forme de parallélépipède usiné, de dimensions : 4,5 x 4 x 2 mm.

Toutes les mesures sont effectuées dans la direction d'injection. Le CTE est mesuré en fonction de la température dans la gamme [25 - 200°C]. Les résultats sont présentés dans le tableau II-12.

Echantillons	CTE (10^{-6} ppm/K)			
	50°C	100°C	150°C	200°C
LCP Vectra S475	5	7,5	7	3
LCP – 10% SiO₂ (40/170 Binzil)	8	11,5	15	14,5
LCP – 10% SiO₂ (30/360 Binzil)	3	9	12	10
LCP – 10% SiO₂/Ph (40/170 Binzil)	9	12	16,5	20
LCP – 10% SiO₂/OH-CH₃ (40/170 Binzil)	13	18	22	30
LCP – 20% SiO₂/OH-CH₃ (40/170 Binzil)	12	16	21	24

Tableau II-12 : Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température

Quel que soit le matériau, le CTE augmente avec la température jusqu'à 150°C. Lorsqu'on ajoute les plus petites particules de silice (360 m²/g correspondant à un diamètre de 7nm), le CTE diminue, ce qui correspond au comportement classiquement observé [JAN11]. Lorsque des particules de silice plus grosses sont ajoutées (170 m²/g correspondant à un diamètre de 30nm) le CTE augmente. Cependant plus le taux de charge est élevé et moins le CTE est élevé, probablement en raison du faible CTE de la silice (5.10^{-7} ppm/K).

La silice ajoutée dans des matrices polymère isotrope classique induit une diminution du CTE [JAN11]. Une augmentation du CTE est observée ici. Comme expliqué précédemment, l'addition de particules de silice précipitées dans du LCP modifie et réduit l'anisotropie du matériau. Le CTE est initialement plus élevé dans la direction transversale (Td) que dans la direction d'injection (Md) [VEC08]. L'ajout des nanoparticules provoque l'augmentation du CTE dans la direction d'injection et la diminution dans la direction transversale.

8. Force d'adhésion

L'un des objectifs de l'étude est d'améliorer l'adhésion des boîtiers en LCP sur le métal, et notamment sur le cuivre. Pour cela des tests de tenue des composites sur le cuivre, sous forme de pull test, sont réalisés par l'INSA de Lyon avec l'appareil 2/M de MTS.

Les composites sont assemblés sur une surface de cuivre afin de réaliser des tests d'adhérence. Le composite et le cuivre sont tirés dans des directions opposées jusqu'à rupture. La force d'adhésion est mesurée pour différents échantillons représentatifs. Les résultats sont présentés sur la Figure II-24.

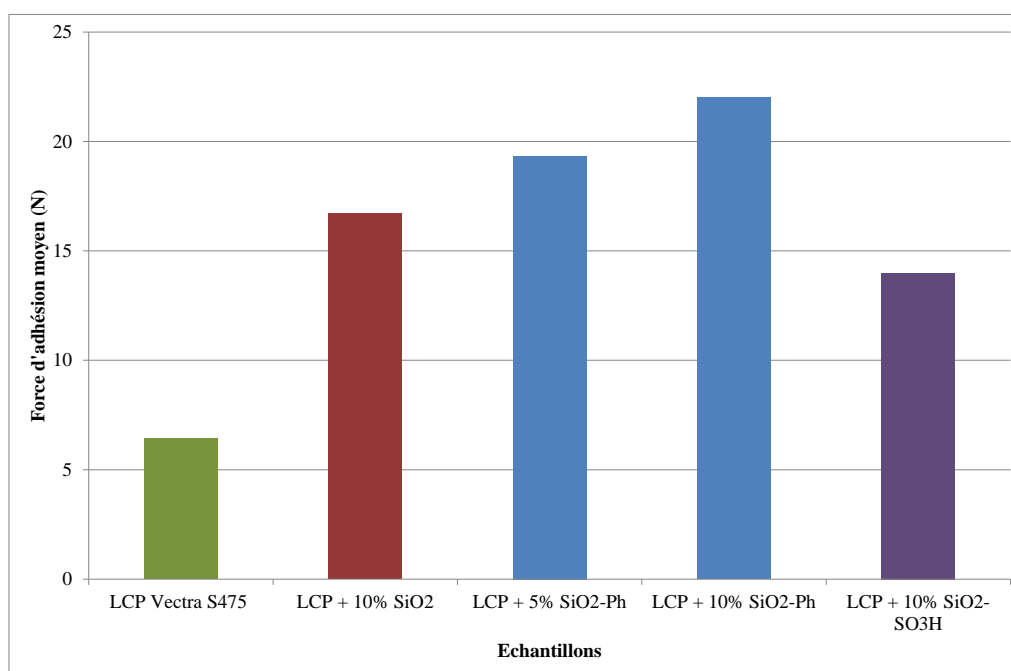


Figure II-24 : Force d'adhésion cuivre/polymère

Le LCP Vectra S475 commercial présente une force d'adhésion de 6,4 N. L'ajout de silice non fonctionnalisée renforce déjà significativement l'adhésion avec une force de 16,7 N ce qui représente une augmentation de 161%.

En présence de la fonctionnalisation phényle, une force d'adhésion sur le cuivre de 19,3 N est mesurée pour un taux de charge de 5% et 22 N pour 10%. La fonctionnalisation phényle améliore donc grandement l'adhésion.

Seule la fonctionnalisation acide sulfonique (SO_3H) diminue la force d'adhésion (force de 14 N) par rapport au composite à base de silice non fonctionnalisée. Cet effet peut être expliqué par la dégradation des fonctions SO_3H , à partir de 280°C , durant l'extrusion thermique des LCP qui a pour effet de fragiliser le matériau en raison des vapeurs de soufre émises.

9. Reprise en eau

Une propriété importante que doit présenter tout boîtier électronique est une faible reprise en eau. Afin d'évaluer l'absorption en eau des composites réalisés, des échantillons (sous forme de cube de 5mm de côté) sont stockés dans une enceinte climatique permettant de réguler l'humidité à $85^\circ\text{C}/85\%$. Une ATG est réalisée avant le stockage puis après 50h et 250h.

Le taux d'eau absorbé est ensuite déduit de ces mesures. Les résultats sont résumés dans le tableau II-13.

Echantillons \ Temps	0h	50h	250h
LCP Vectra S475	0%	0,06%	0,06%
LCP-10% SiO₂-Ph	0%	0,15%	0,4%
LCP-10% SiO₂-SO₃H	0%	0,05%	0,2%
LCP-10% SiO₂	0%	0,13%	0,4%

Tableau II-13 : Taux d'eau absorbé après stockage dans enceinte 85°C/85% d'humidité après 0h/50h/250h

Le LCP Vectra S475 présente une perméabilité à l'eau très faible, comme attendu, avec seulement un taux massique de 0,06% en eau.

Logiquement, les composites à base de silice fonctionnalisée voient leur perméabilité augmenter car ils apportent des éléments chimiques plus sensibles à la vapeur d'eau, à l'oxygène en particulier. Après 250h, l'augmentation reste cependant très faible (au maximum 0,4% d'eau absorbée). A titre de comparaison, les polymères classiques absorbent en moyenne 0,25% d'eau en 24h. Cette reprise est donc tout à fait compatible avec des applications en microélectronique [SPI69].

10. Récapitulatif des caractérisations

Les différentes caractérisations sont résumées dans la Figure II-25. L'observation permet de mettre en avant la fonctionnalisation phényle de nanoparticules de SiO₂.

Fonctions	Caractérisations						
	ATG	MEB	Traction	DMA	Dilatométrie	Adhésion	Perméabilité à l'eau
-	x	x	o	o	o	x	o
-OH/-CH ₃	x	x	o	o	o	x	o
-Ph	o	o	o	o	o	o	o
-SO ₃ H	x	o	o	o	o	x	o

Figure II-25 : Synthèse des caractérisations

CONCLUSION

Le but à atteindre est le renforcement des polymères à cristaux liquides afin de diminuer l'anisotropie et d'améliorer l'interaction entre le polymère et le cuivre du boîtier afin d'augmenter l'adhésion du LCP sur le métal. La méthode sélectionnée est l'ajout de charges minérales dans la matrice LCP.

Trois lois permettent de modéliser la permittivité diélectrique obtenue en incorporant des charges supposées de forme sphérique de permittivité ϵ_{ch} dans le polymère de permittivité ϵ_p . D'après ces modèles, l'augmentation de la permittivité semble inévitable. Nous choisissons comme charges les particules menant à la plus faible augmentation : le dioxyde de silicium (silice) SiO_2 .

Des fonctionnalisations chimiques sont ensuite greffées à la surface des particules de silice afin d'améliorer d'une part l'interaction entre le polymère et la particule, et d'autres part entre le polymère et le cuivre du boîtier. Trois fonctions chimiques sont sélectionnées puis greffées : hydroxyle, phényle et acide sulfonique. La caractérisation par FTIR permet de vérifier la présence de la fonction sur la particule. L'ATG vérifie le taux de greffe et la stabilité thermique. Pour les particules ayant une surface spécifique de $170 \text{ m}^2/\text{g}$, le taux de greffe est de 10% pour les trois fonctions. La stabilité thermique est optimale avec la fonction phényl. Elle se dégrade pour une température supérieure à 400°C , compatible avec l'extrusion thermique du LCP.

Les charges minérales modifiées sont ajoutées à la matrice LCP lors de son extrusion. Ces nouveaux composites sont caractérisés. Les observations MEB permettent d'observer la dispersion des particules de silice fonctionnalisées ou non dans le LCP et l'agglomération des particules. Les particules sont le mieux dispersées dans les cas de la fonctionnalisation phényl et de l'acide sulfonique. Elles présentent également des agglomérats de plus petits diamètres : entre 10 et 60 nm.

Les essais de traction et de DMA conduisent au module de Young et au facteur d'anisotropie du matériau. Dans une matrice polymère classique, l'ajout de silice induit une diminution du CTE et une augmentation du module de Young. Le contraire est observé avec le LCP. L'ajout de silice a pour effet de changer l'orientation du matériau et ainsi réduire son anisotropie. Le facteur d'anisotropie mécanique est diminué de 25% après l'ajout de nanoparticules de silice. Le changement d'anisotropie permet un équilibre des valeurs des propriétés mécaniques dans les directions d'injection et transversale. Les fonctionnalisations chimiques ont peu d'effet sur cette modification.

Le CTE est déduit de mesures de dilatométrie. Dans la direction d'injection Md, le CTE augmente avec la température. Le CTE est initialement plus élevé dans la direction transversale que dans la direction d'injection. L'ajout des nanoparticules provoque

l'augmentation du CTE dans la direction d'injection et la diminution dans la direction transversale.

La force d'adhésion du composite sur le cuivre est ensuite étudiée par pull test. L'ajout de silice non fonctionnalisée renforce déjà significativement l'adhésion au cuivre. Cette force est maximale dans le cas d'une matrice chargée à 10% de silice nanométrique (Binzil 40/170) fonctionnalisée phényle. Elle est trois fois supérieure à la force d'adhésion du LCP commercial seul.

D'après les différentes analyses et conclusions (Figure II-25), le composite LCP mélangé à des particules de silice (de 170 m²/g, à un taux de charge de 10%) avec des fonctions phényle semble le plus approprié pour fabriquer des boîtiers électroniques : tenue thermique en accord avec le processus de moulage du LCP, bonne dispersion des particules de silice dans la matrice polymérique et adhésion convenable sur le cuivre du boîtier.

Mais qu'en est-il de la fiabilité de boîtiers électroniques réalisés à partir de ce type de matériau ?

Les travaux de ce chapitre ont été présentés dans deux conférences : EMPC 2013 à Grenoble et HYMA 2015 à Sitges (Espagne).

Publications:

W. Chenniki, I. Bord-Majek, B. Levrier, Y. Ousten, «*Dispersion of functionalized SiO₂ particles into a Liquid Crystal Polymer matrix for a reliable HF package*», EMPC 2013 Grenoble, 2013

W. Chenniki, I. Bord-Majek, M. Louarn, V. Gaud, J.-L. Diot, K. Wongtimnoi, Y. Ousten, «*Reduction of mechanical anisotropy in Liquid Crystal Polymer based composite by functionalized silica nanoparticles*», Hybrid Materials Conference 2015, Sitges (Spain), 2015

Chapitre III : Simulation thermomécanique de boîtiers de type QFN à base de composites LCP

Le but est maintenant d'évaluer la fiabilité de boîtiers électroniques de type QFN (Quad Flat No-leads) réalisés à partir de LCP. Ce type de boîtier est essentiellement destiné à l'industrie des télécoms qui nécessitent une bonne gestion thermique.

La durée de vie de boîtiers brasés sur un PCB (Printed Circuit Board) est estimée par simulation thermomécanique. La simulation est utilisée afin d'obtenir une diminution du coût de l'étude tout en gardant une flexibilité de l'analyse.

Les résultats de simulation couplés à un plan d'expérience permettent de déterminer les valeurs des propriétés thermomécaniques conduisant à une durée de vie maximale du boîtier et ainsi, de déduire la composition optimale (notamment le type de fonctionnalisation chimique de la silice) du composite à utiliser.

I. METHODOLOGIE D'EVALUATION DE LA FIABILITE D'UN ASSEMBLAGE PAR SIMULATION

Le but principal des simulations est d'évaluer la fiabilité des joints de brasure d'un boîtier QFN monté sur un PCB. Le logiciel de simulation thermomécanique par éléments finis utilisé, AnsysWorkbench version 14.0, ne permet pas de calculer directement la durée de vie d'un assemblage. De plus, une défaillance dans un joint, par exemple une fissure, n'est pas directement visible par simulation. Mais comme elle s'amorce et se propage dans les zones les plus contraintes, elle peut être caractérisée par une importante concentration de contraintes ou par une forte densité d'énergie de déformation. C'est pourquoi des critères de défaillance doivent être définis. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la fatigue des joints de brasure [MIK14].

Par ailleurs, les simulations thermomécaniques permettent d'éviter certains essais de fiabilité afin de diminuer le nombre d'expériences et donc le coût de la conception d'un assemblage.

1. Modèle de Darveaux

Le modèle utilisé lors de cette étude est le modèle développé par Darveaux [DAR00]. Contrairement aux lois de Coffin-Manson, cette méthode permet de prendre en compte le fluage du matériau [LIU00][SHI01].

La théorie introduite par Darveaux est basée sur la densité d'énergie de déformation visco-plastique moyennée par le volume des éléments [DAR95][DAR97]. Il décrit une méthodologie rigoureuse pour prédire la durée de vie des joints de brasure d'après les

simulations par éléments finis. D'après ses études, Darveaux montre qu'il est nécessaire de simuler trois cycles thermiques complets de l'assemblage afin d'obtenir un cycle d'hystérésis contrainte-déformation stable. Le critère de défaillance est défini à partir du niveau de la densité d'énergie de déformation visco-plastique accumulée après le troisième cycle thermique, ΔW . Ce paramètre est obtenu directement par la simulation. Pour chaque joint brasé, ΔW peut être calculée dans différentes couches de la bille (ou BGA: Ball Grid Array). En général, l'énergie est calculée dans la zone où l'énergie de déformation est maximale.

La densité d'énergie de déformation visco-plastique moyennée par le volume des éléments permet de déterminer le nombre de cycles après lesquels la fissure s'initie et la vitesse de propagation de la fissure selon les expressions suivantes :

$$\text{Initiation de la fissure : } N_0 = K_1 \Delta W_{\text{ave}}^{K_2} \quad (\text{III-1})$$

$$\text{Propagation de la fissure : } da/dN = K_3 \Delta W_{\text{ave}}^{K_4} \quad (\text{III-2})$$

K_1 , K_2 , K_3 et K_4 sont des constantes qui dépendent de l'épaisseur de l'élément et du type de la brasure. a est la longueur de la fissure.

Darveaux a établi une relation entre l'épaisseur de l'élément, le type de modèle utilisé (modèle global, tranche ou quadrant) et ces quatre constantes [DAR00].

ΔW_{ave} , la densité d'énergie de déformation visco-plastique moyennée par le volume des éléments accumulée par cycle est définie ainsi :

$$\Delta W_{\text{ave}} = (\sum \Delta W \cdot V) / \sum V \quad (\text{III-3})$$

Où ΔW est la densité d'énergie de déformation visco-plastique accumulée par cycle par élément et V le volume de chaque élément.

Si la vitesse de propagation de la fissure est considérée comme constante, le nombre total de cycles menant à la fissure peut être calculé ainsi :

$$N_T = N_0 + a / (da/dN) \quad (\text{III-4})$$

où a est la longueur caractéristique de la fissure.

$$\alpha = N_0 + \frac{a}{da/dN} \quad (\text{III-5})$$

α est le temps de vie caractéristique où 63,2% de la population est défaillante.

A titre d'exemple, Zhang considère dans son étude que a est le diamètre de l'interface entre la bille et le plot de cuivre [ZHA00]. Dans le cas d'une brasure quasi parallélipédique, a est la longueur de la brasure afin d'évaluer une durée de vie relative.

Certaines études qui utilisent cette méthode pour déterminer la durée de vie des assemblages obtiennent des prédictions proches des résultats expérimentaux. Mais cette méthode doit être utilisée avec précaution car les constantes dépendent du type de modèle et de l'épaisseur des éléments. C'est pourquoi elle n'est pas forcément évidente à mettre en œuvre. De plus, ces constantes sont, dans la présente étude, essentiellement évaluées pour l'alliage de brasage Sn96.5Ag3Cu0.5 utilisé pour les BGA.

Ces constantes ne sont donc pas optimisées pour une brasure quasi parallélépipédique telle que modélisée sous les boîtiers QFN mais permettent cependant une évaluation raisonnable de la durée de vie (en relatif) [STO05]. Ces constantes sont très difficiles à réévaluer pour des brasures plates.

2. Modèle d'Anand

Le modèle d'Anand est utilisé lors des simulations afin de prendre en compte le comportement plastique et viscoplastique de la brasure [ANA82]. Ce modèle rentre dans la méthodologie de Darveaux décrite précédemment. Sans ce modèle, la notion temporelle du matériau ne serait pas prise en compte.

Différents paramètres sont identifiés pour ce modèle suivant le type de brasure étudiée. Les équations décrivant ce modèle sont les suivantes :

- Loi d'écoulement d'Anand : $\dot{\varepsilon}_p = A \left[\sinh \left(\xi \frac{\sigma}{s} \right) \right]^{1/m} \exp \left(\frac{-Q}{kT} \right)$ (III-6)

Avec :

ε_p : Déformation plastique

A : Facteur pré-exponentiel (s^{-1})

ξ : Terme multiplicatif de la contrainte

σ : Contrainte équivalente (Pa)

s : Résistance à la déformation (Pa^{-1})

m : Sensibilité du taux de déformation

Q : Energie d'activation thermique du fluage (J/mol)

R : Constante de Boltzmann (J/mol.K)

T : Température absolue (K)

- Equations de la résistance à la déformation plastique :

$$\dot{s} = h_0 \left(1 - \frac{s}{s^*} \right)^a \dot{\varepsilon}_p \quad (III-7)$$

$$s^* = \hat{s} \left[\frac{\dot{\varepsilon}_p}{A} \exp \left(\frac{Q}{kT} \right) \right]^n \quad (III-8)$$

Avec :

s : Résistance à la déformation (MPa^{-1})

s^* : Valeur de saturation de s à une température et un taux de déformation donnés

\dot{s} : Vitesse de résistance à la déformation

h_0 : Constante d'écrouissage/adoucissement (MPa)

n : Sensibilité du taux de déformation pour la valeur de saturation de s

\hat{s} : Coefficient lié au matériau

Ce modèle est le plus adapté pour les problèmes de dégradation de brasure. Le modèle d'Anand est intégré dans la plupart des logiciels de simulation numérique (dont ANSYS utilisé pour ces travaux) mais les valeurs des paramètres dépendent de la nature des matériaux [AMA02][WAN01][YE02].

II. EVALUATION DE LA DUREE DE VIE DU BOITIER QFN 7x7 – 32 LEADS

Le projet MICROPLAST dans lequel s'inscrivent ces travaux se focalise sur l'étude de boîtiers de type QFN (Quad-Flat No-leads). Ces boîtiers sont reportés sur carte à l'aide de brasure Sn96.5Ag3Cu0.5 (SAC305). Afin d'évaluer la fiabilité de ces joints de brasure, des simulations thermomécaniques sont effectuées avec le logiciel ANSYS Workbench version 14.0. La densité d'énergie de déformation plastique par cycle permet d'obtenir le nombre de cycle avant la défaillance en utilisant la méthodologie de Darveaux.

1. Modélisation des boîtiers QFN 7x7 - 32 leads

Une première étude est réalisée sur des QFN de taille 7 mm sur 7 mm avec 32 leadframes, nommés QFN 7x7 - 32 leads. Les leadframes sont les structures métalliques à l'intérieur d'un boîtier qui transportent les signaux de la puce à l'extérieur. Ce boîtier sera notre référence. Un tel boîtier QFN 7x7-32 Leads à cavité dont le corps est moulé en LCP est présenté Figure III-1.

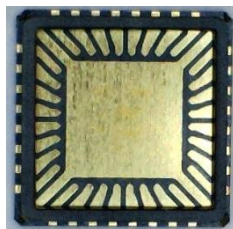


Figure III-1 : Photo d'un boîtier QFN 7x7 -32 Leads en LCP

a) Paramètres géométriques du boîtier QFN 7x7 - 32 leads

Les paramètres dimensionnels du boîtier modélisé sont donnés dans le tableau III.1

Paramètres	Dimensions
Taille de la puce	3 x 3 mm ²
Epaisseur de la puce	0,2 mm
Taille du package	7 x 7 mm ²
Largeur des leads	0,3 mm
Nombre de leads	32
Longueur des leads	0,65 mm
Epaisseur des brasures	50 µm
Hauteur extérieure de la brasure (axe z)	80 µm
Largeur extérieure de la brasure (axe x ou y)	125 µm

Tableau III-1: Dimensions des éléments du boîtier considérées lors des simulations

b) Observations de la structure du joint de brasure

La modélisation des brasures se situant sous le boîtier est réalisée en observant les micro-sections de boîtiers QFN 7x7-32 leads à cavité à corps moulé en LCP montés sur un circuit imprimé avant et après vieillissement thermique (Figure III.2). Ces boîtiers ont été fournis par la société Novapack.

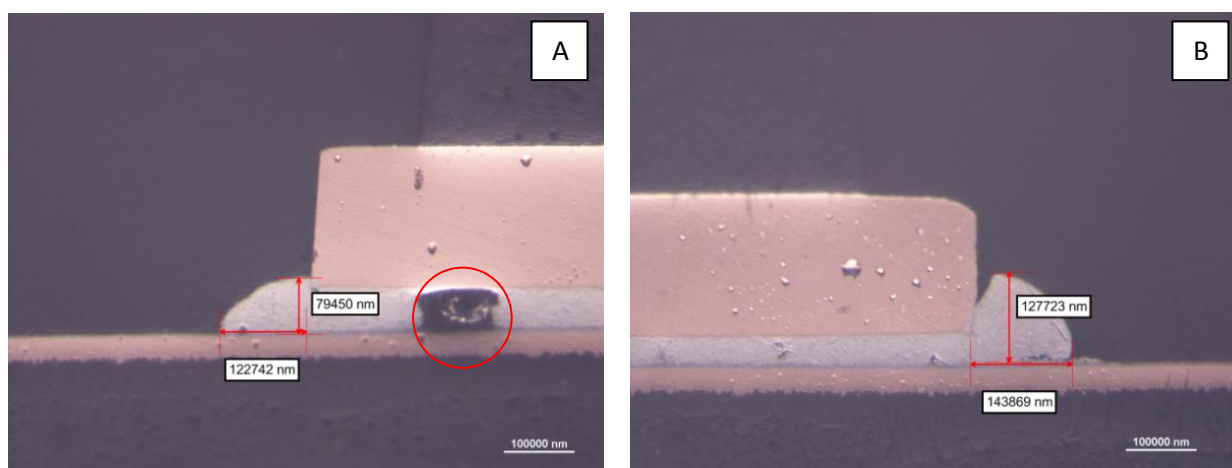


Figure III-2: Micro-sections réalisées sur boîtier QFN après vieillissement

Les deux clichés montrent des écoulements différents de la brasure sous le leadframe pour un même boîtier. Si la largeur du débordement est à peu près constante (de l'ordre de $130\mu\text{m}$), la hauteur de la brasure varie beaucoup : $79\mu\text{m}$ sur le cliché A et près de $128\mu\text{m}$ sur le B. Dans les simulations, la forme et les dimensions de l'écoulement de la brasure du cliché A, classiquement observées, sont considérées.

Remarques : Un void (bulle d'air) est visible sur le cliché A (cercle rouge). Les voids sont difficiles à prendre en compte lors d'une simulation thermomécanique en raison de l'inhomogénéité du maillage. De plus, ce sont des défauts aléatoires qui changent en nombre et en taille suivant la façon de reporter le boîtier sur la puce. Nous ne considérons donc pas les voids dans notre étude.

2. Modélisation du boîtier sous Ansys Workbench 14.0

La CAO (Conception Assistée par Ordinateur) et le calcul de la densité d'énergie de déformation visco-plastique moyennée par le volume des éléments conduisant au nombre de cycles après lesquels la fissure s'initie sont réalisés à l'aide des outils Ansys Geometry et Ansys Mechanicals.

a) Construction géométrique

La Figure III-3 montre la structure du boîtier QFN 7x7-32 leads utilisée pour la simulation thermomécanique. Afin de réduire les temps de calcul, les simulations thermomécaniques sont effectuées sur la base d'une modélisation de type "quadrant" du fait de la symétrie du boîtier. Seul le quart du boîtier monté sur PCB est modélisé comme la montre la figure ci-dessous. Deux plans de symétrie sont considérés afin de prendre en compte l'intégralité du boîtier.

La puce est reportée sur la partie centrale du boîtier via une colle de type epoxy. La forme de la brasure sur les leadframes périphériques est modélisée conformément aux observations des micro-sections précédentes (Figure III.2).

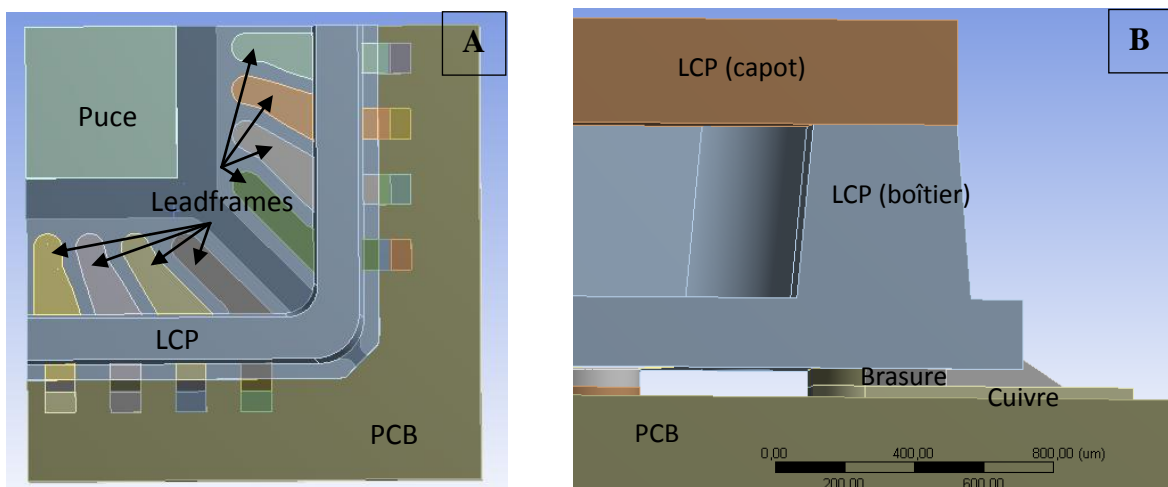


Figure III-3: Modèle de type « quadrant » d'un QFN 7x7-32 leads : vue de dessus (A) et vue de profil (B)

b) Paramètres d'Anand et coefficient de Darveaux de la brasure

Comme nous l'avons expliqué plus haut, le modèle d'Anand permet de prendre en compte la viscoplasticité et le fluage de la brasure. Les valeurs des paramètres utilisés pour les brasures de type Sn96,5Ag3Cu0,5 sont présentées dans le Tableau III-2 ci-dessous [MYS09]. Le tableau III-3 présente les paramètres de Darveaux utilisés pour évaluer la fiabilité de la brasure [EUR15].

Paramètres	Valeurs	Définitions
S_0 [MPa]	45,9	Valeur initiale de la résistance à la déformation
Q/R [K]	7460	Energie d'activation / Constante de Boltzmann
A [1/sec]	$5,87 \cdot 10^6$	Facteur pré-exponentiel
ξ	2,0	Multiplicateur de stress
m	0,0942	Taux de sensibilité à l'effort de stress
h_0 [MPa]	1375,98	Constante de durcissement
s [MPa]	58,3	Coefficient de la valeur de saturation à la résistance de déformation
n	0,015	Sensibilité du taux d'effort de la valeur à saturation de la résistance à la déformation
a	1,5	Taux de sensibilité à l'effort au durcissement

Tableau III-2: Paramètres d'Anand pour un joint de brasure Sn96,5Ag3Cu0,5

Constantes	Valeurs
K_1	41,2 (cycles/MPa)
K_2	-1,433
K_3	0,03718 (cycles/MPa)
K_4	1,768

Tableau III-3: Coefficient de Darveaux pour un joint de brasure Sn96,5Ag3Cu0,5

c) Propriétés des matériaux

Les valeurs des propriétés mécaniques des LCP utilisées dans les simulations numériques sont issues des mesures de dilatométrie et des essais de traction, détaillées dans le chapitre II.

Les propriétés initiales utilisées lors des premières simulations sont celles du LCP seul c'est-à-dire sans aucun additif. Ces propriétés sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (Tableau III-4).

LCP seul à 25°C	
Module de Young (Pa)	$5,7.10^9$
Coefficient de dilatation thermique (ppm/K)	7,1
Coefficient de Poisson	0,3

Tableau III-4 : Propriétés mécaniques du LCP à 25°C

Les propriétés des autres éléments constituant le boîtier analysé (puce en silicium, pistes en cuivre, brasures, colle thermique, PCB) sont fournis par la littérature [MYS09][STO05]. Les propriétés du silicium, du cuivre et de la brasure sont listées dans le Tableau III-5.

Matériau	Module de Young (Pa)	Coefficient de dilatation thermique (ppm/K)	Coefficient de Poisson
Silicium (puce)	$1,31.10^{11}$	1,65	0,3
Cuivre (pistes)	$1,24.10^{11}$	1,70	0,33
SAC 305 (brasure)	$3,77.10^{10}$	25	0,35

Tableau III-5: Propriétés mécaniques du silicium, du cuivre et de la brasure

Les propriétés de la colle permettant l'adhésion mécanique de la puce et la continuité électrique entre la puce et le pad/leadframe du boîtier sont données en fonction de la température dans le Tableau III-6. Cette colle est de type epoxy [TED14].

Colle		
Module de Young (Pa)	Température (°C)	Valeur
	-65	2833745
	25	1399635
	100	579159
	150	75842
	200	58605
	250	53089
Coefficient de dilatation thermique (ppm/K)	Avant 96°C	94
	Après 96°C	165
Coefficient de Poisson	0,3	

Tableau III-6: Propriétés mécaniques de la colle thermique

Enfin, les propriétés mécaniques du substrat PCB de type FR4 prennent en compte l'anisotropie et la température [MUL14]. Ces propriétés sont données dans le Tableau III-7.

PCB			
Module de Young (Pa)	Direction		
	x	y	z
	$2,24.10^{10}$	$2,24.10^{10}$	$1,6.10^9$
Coefficient de dilatation thermique (ppm/K)	x	y	z
	15,9	19,1	80,5
Coefficient de Poisson	xy	yz	xz
	0,02	0,143	0,143
Module de Cisaillement (Pa)	xy	yz	xz
	6.10^8	$1,99.10^8$	$1,99.10^8$

Tableau III-7: Propriétés thermomécanique du PCB

Ces différentes propriétés sont stockées dans Ansys Workbench.

d) Maillage

Le modèle 3D représente l'intégralité de l'assemblage ou une partie lorsque l'assemblage présente des symétries, ce qui est le cas des boîtiers QFN. Plus le nombre d'éléments est important, plus les résultats de simulation sont précis mais plus la durée de la simulation est longue. Un compromis est donc nécessaire sachant qu'au minimum trois éléments de maillage sont nécessaires dans chaque direction pour obtenir des résultats de simulation corrects (tout en maintenant une continuité de maillage à travers les différentes parties de l'assemblage).

Le maillage réalisé pour un QFN 7x7-32 leads présenté figure III-4. Il est constitué de 1540441 nœuds et 763903 éléments. Les éléments de maillage sont principalement hexaédriques et tétraédriques.

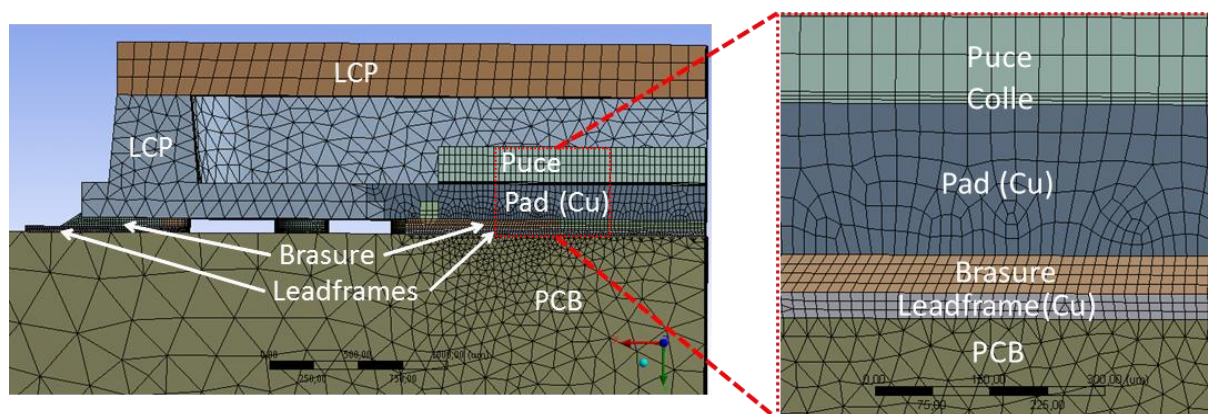


Figure III-4: Maillage d'un QFN 7x7 -32 leads

3. Simulation thermomécanique d'un QFN 7x7 -32 leads

a) Profil de température du cyclage thermique

Les systèmes électroniques peuvent être soumis à des conditions climatiques plus ou moins sévères. La maîtrise de la fiabilité des composants électroniques est un aspect essentiel dans les domaines aéronautique et spatial. Afin de simuler le vieillissement d'assemblages électroniques, il est d'usage de leur faire subir des cyclages thermiques.

Un premier type de cyclage thermique a été appliqué par simulation sur la totalité des QFN 7x7-32 leads. Ce profil de température, utilisé classiquement, permet d'observer l'impact des fluctuations de température sur la durée de vie du boîtier. Trois cycles par heure sont réalisés dans la gamme de température $[-45^{\circ}\text{C}, 125^{\circ}\text{C}]$ avec une vitesse de $22^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figure III-5).

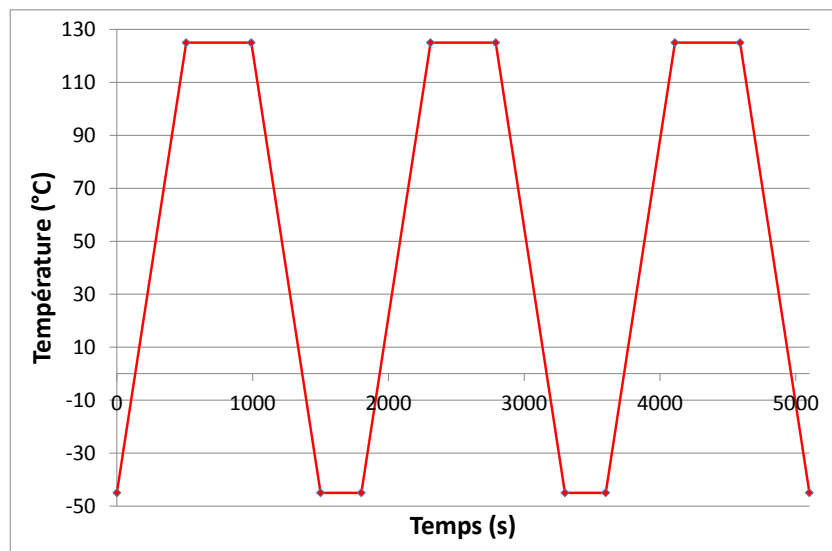


Figure III-5: Profil de température appliqué par simulation dans la gamme de température $[-45^{\circ}\text{C}, 125^{\circ}\text{C}]$

Un second profil de température, plus sévère, donné Figure III-6 est considéré. Deux cycles par heure sont réalisés dans la gamme de température $[-65^{\circ}\text{C}, 145^{\circ}\text{C}]$ avec une vitesse de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ce cyclage, de type « agressif », permet de limiter la durée des tests expérimentaux en écourtant la durée de vie du boîtier QFN.

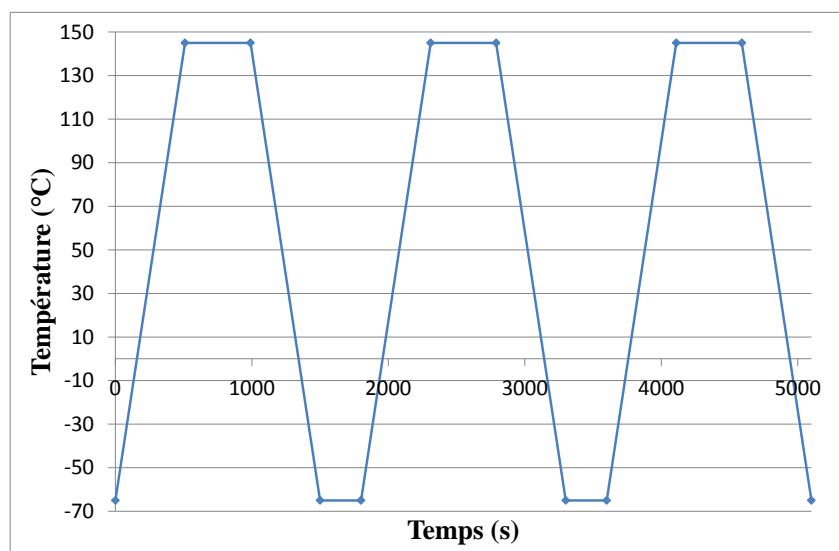


Figure III-6: Profil de température appliqué par simulation dans la gamme de température $[-65^{\circ}\text{C}, 145^{\circ}\text{C}]$

b) Résultats de simulation

Une première série de simulation a été réalisée avec les propriétés thermomécaniques précédentes (Tableau III-3, 4, 5 et 6) avec le profil de température $[-65^{\circ}\text{C}, 145^{\circ}\text{C}]$ (Figure III-5). Ces simulations ont pour but de calibrer le modèle. Contrairement à la réalité, le modèle construit est « parfait » c'est-à-dire sans défaut technique (void au niveau de la brasure, écoulement changeant...).

Les résultats issus des simulations sont rassemblés dans le Tableau III-8. Le nombre de cycles avant l'initiation d'une fissure, la vitesse de fissuration et la durée de vie du boîtier sont calculés à l'aide de la méthodologie de Darveaux décrite précédemment.

Paramètres	Résultats de simulation
N_0 : nombre de cycle avant l'initiation du crack	2468 cycles
da/dN : vitesse de fissuration	$2,38.10^{-4}$ mm/cycle
α : durée de vie caractéristique	6624 cycles

Tableau III-8: Résultats de simulation.

Une durée de vie de 6624 cycles est ainsi obtenue par simulation pour le boîtier QFN 7x7-32 leads.

La distribution de la densité d'énergie de déformation plastique est présentée Figure III-7. L'énergie de déformation est supérieure en périphérie des leadframes et sur les bords de la brasure centrale. Les brasures sous les leadframes situés dans les diagonales du boîtier présentent une énergie de déformation maximale comme le montre la Figure III-7.

Seule la densité d'énergie de déformation plastique dans le volume de la brasure sous les leadframes de la diagonale du boîtier est utilisée pour calculer la durée de vie caractéristique du boîtier. En effet, la défaillance aura lieu en premier temps dans ces zones périphériques où la contrainte mécanique est maximale. Trois cycles thermiques sont réalisés lors de la simulation afin d'obtenir la densité d'énergie de déformation de la brasure comme décrit par Darveaux [DAR00].

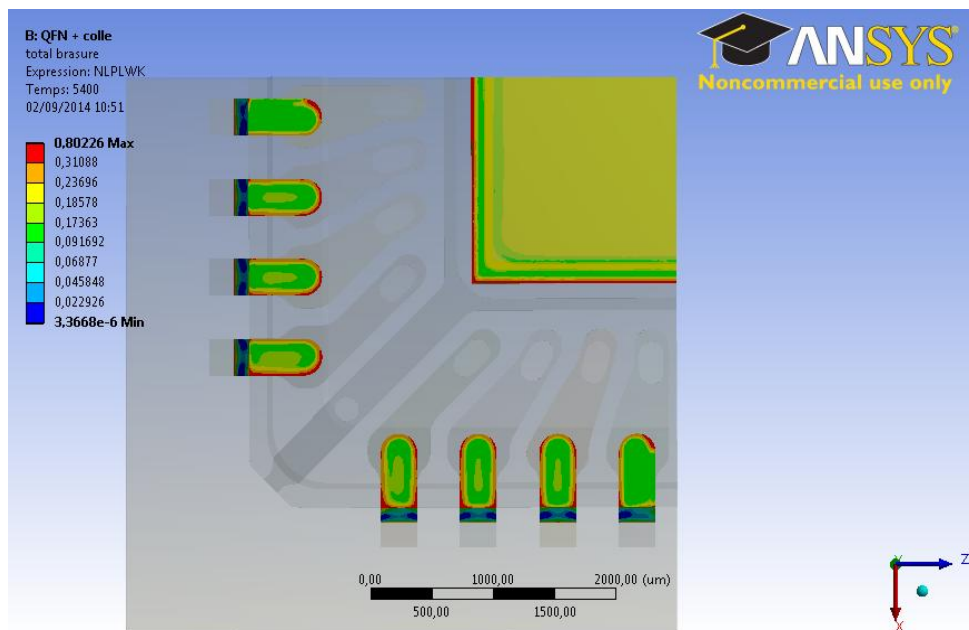


Figure III-7 : Distribution de l'énergie de déformation plastique dans l'intégralité du boîtier en fin de simulation

4. Comparaison aux résultats expérimentaux

Des cyclages thermiques ont été effectués par la société SERMA Technologies sur des boîtiers QFN 7x7-32 leads dans les mêmes conditions de température que celles considérées lors des simulations numériques (deux cycles par heure dans la gamme de température [-65°C, 145°C] avec une vitesse de 25°C/min comme décrit Figure III-5).

Le critère de défaillance choisi est un accroissement de la résistance électrique série de tous les joints de brasure du boîtier au-delà de 300 Ω . La résistance électrique des joints de brasure est donc mesurée périodiquement durant les cyclages thermiques. Il est généralement admis qu'un phénomène de fatigue thermique est bien représenté par une statistique de

Weibull caractérisée par une distribution des défauts cumulés $F(N)$ en fonction de deux paramètres α et β [LIA11]:

$$F(N) = 1 - e^{-\left(\frac{N}{\alpha}\right)^\beta} \quad (\text{III-9})$$

où β est le facteur de forme de distribution et α la durée de vie caractéristique et N le nombre de cycles

La figure III-8 représente le taux de défaillance cumulé en fonction du nombre de cycles N .

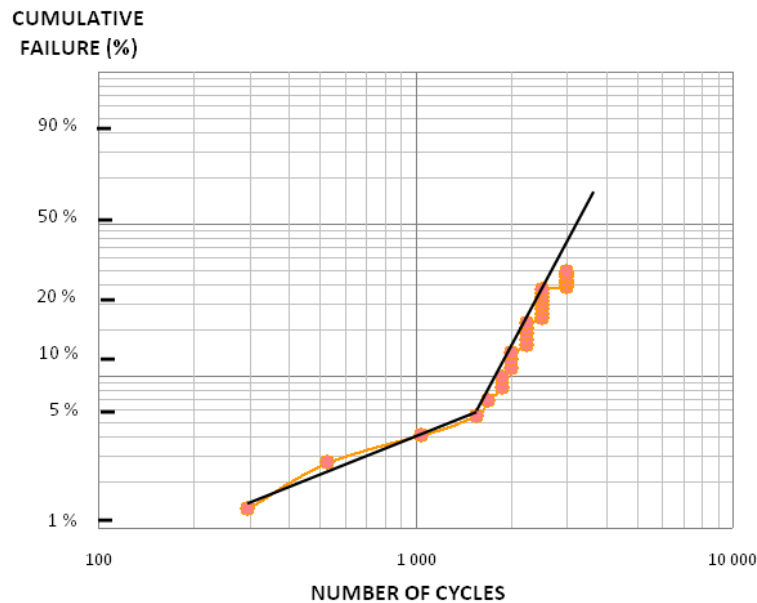


Figure III-8: Taux de défaillance cumulé en fonction du nombre de cycles.

Deux zones correspondant à deux populations d'évènements (changement de pente) apparaissent clairement.

La première population, entre 300 et 1500 cycles, est formée de quatre points. Dans cette zone, les valeurs des paramètres de Weibull sont $\beta=0,82$ et $\alpha=51418$. Ces premiers événements correspondent à des défauts de jeunesse car $\beta < 1$. Il n'est pas possible de déterminer par l'analyse des défaillances l'origine de ces défaillances précoces mais elles sont souvent liées aux conditions d'assemblage. En particulier, un mauvais mouillage des brasures sur les cartes de test a été observé.

La seconde population, entre 2000 et 4000 cycles, présentent les valeurs suivantes des paramètres de Weibull : $\beta=3,28$ et $\alpha=3744$. Le taux de défaillance cumulé est en nette augmentation. Ces défauts sont causés par l'usure car $\beta > 1$. Le joint de brasure est alors endommagé par la fatigue viscoplastique et le fluage.

La durée de vie estimée par simulation (6624 cycles) est supérieure à la durée de vie évaluée expérimentalement (3744 cycles). Plusieurs explications sont possibles :

- les résultats expérimentaux ne prennent pas en compte la nature de la défaillance. Il faudrait différencier les défaillances liées aux brasures de celles liées aux bondings (relatives à l'assemblage du boîtier et non à sa nature). Cela aurait pour effet d'augmenter la durée de vie expérimentale mesurée.

- les simulations ne prennent pas en compte les défauts de type void dans la brasure. Comme dit précédemment, le modèle est « parfait » (pas de défauts) ce qui ne reflète la réalité.

- Enfin, la méthodologie de Darveaux a été établie pour des billes de BGA et non des brasures quasi-parallélépipédiques comme celles des boîtiers QFN [DAR95].

Quoi qu'il en soit, les simulations permettent d'estimer l'ordre de grandeur des durées de vie (tout en restant prudent sur les valeurs) et renseigne sur les tendances (augmentation ou diminution).

Les résultats de simulations sont à analyser de manière relative c'est-à-dire en comparant différents paramètres et en observant l'évolution de la durée de vie en fonction de ces changements. Plusieurs papiers référencient le même type de méthodologie [TON02][STO05].

5. Influence des propriétés mécaniques et thermiques du boîtier sur sa durée de vie

Afin d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur la durée de vie du boîtier, les propriétés mécaniques et thermiques du LCP ainsi que le profil de température sont modifiés successivement puis simultanément afin d'observer des éventuels couplages :

- le module de Young du LCP,
- le CTE du LCP,
- le profil du cyclage thermique appliqué.

La méthodologie de calcul et les valeurs initiales des paramètres présentées dans les paragraphes précédents sont conservées. Seul le paramètre dont on étudie l'effet voit sa valeur modifier.

a) Effet du module de Young du LCP

La valeur du module de Young du LCP est d'abord modifiée. La valeur mesurée expérimentalement (5,7 GPa) est remplacée par les valeurs de la fiche technique du LCP commercial utilisé : 12,3 GPa (typique) et 20 GPa (maximale) à température ambiante.

Le module de Young suit la même évolution en température que précédemment (cf chapitre II). Le Tableau III-9 présente les résultats de simulation.

Paramètre	Valeurs	Variation (%)
Module de Young	5,7 GPa	-- (6624 cycles)
	12,3 GPa	-13% (5853 cycles)
	20 GPa	-34% (4916 cycles)

Tableau III-9: Variation de la durée de vie avec le module de Young du LCP

En augmentant le module de Young du LCP de 115% (5,7 GPa à 12,3 GPa), la durée de vie diminue de 13% (6624 à 5853 cycles). Une augmentation du module de Young de 400% (5,7 GPa à 20 GPa) induit une diminution de 34% de la durée de vie (6624 à 4916 cycles).

Un module de Young plus élevé correspond à un matériau moins élastique et donc plus rigide, ce qui le rend aussi plus fragile, d'où une durée de vie plus faible.

b) Effet du CTE du LCP

La valeur du CTE du LCP est ensuite modifiée. Elle est remplacée par la valeur de la datasheet : 10,6 ppm/K (typique), ce qui correspond à une augmentation de 49% puis par la valeur maximale: 14 ppm/K (soit une augmentation de 100%). Le CTE suit la même évolution en température que précédemment (cf chapitre II). Le Tableau III-10 présente les résultats de simulation.

Paramètre	Valeurs	Variation (%)
CTE	7,1 ppm/K	-- (6624 cycles)
	10,6 ppm/K	+6% (7029 cycles)
	14 ppm/K	+11% (7443 cycles)

Tableau III-10: Variation de la durée de vie avec le CTE du LCP

En augmentant le CTE du LCP de 49%, la durée de vie subit une augmentation de 6% et en l'augmentant de 100%, la durée de vie augmente de 11%. Dans ce cas, le CTE du LCP se rapproche du même ordre de grandeur de celui de la brasure ce qui diminue globalement les contraintes dans le boîtier.

c) *Effet cumulé du module de Young et du CTE*

Les valeurs du module de Young et du CTE de la fiche technique du LCP commercial sont maintenant utilisées conjointement. Une augmentation de 115% du module de Young cumulée à une augmentation de 49% du CTE par rapport aux valeurs des datasheet sont d'abord considérées (correspondants aux valeurs typiques du module de Young et du CTE). Les valeurs maximales conduisant à des augmentations de 400% du module de Young et de 100% du CTE sont ensuite utilisées. Le Tableau III-11 présente les résultats de simulation.

Paramètres	Valeurs	Variation (%)
Module de Young / CTE	Initiales mesurées (5,7 GPa/ 7,1ppm/K)	-- (6624 cycles)
	Typiques Datasheet (12,3 GPa/ 10,6ppm/K)	-2% (6548 cycles)
	Maximales Datasheet (20 GPa/ 14ppm/K)	+5% (6958 cycles)

Tableau III-11: Variation de la durée de vie avec le module de Young et le CTE du LCP

Une diminution de 2% de la durée de vie est observée avec les valeurs typiques théoriques du module de Young et du CTE. Dans ce cas, la modification du module de Young a un impact plus important sur la durée de vie comme les simulations précédentes l'ont montré.

Une augmentation de 5% de la durée de vie est observée avec les valeurs maximales du module de Young et du CTE. La modification du CTE a un impact plus important dans ce cas. La valeur du CTE du LCP se rapproche du CTE de la brasure, rendant l'influence du Module de Young moins important.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'une augmentation du module de Young par ajout de charges minérales induit obligatoirement une diminution du CTE. En pratique, les deux valeurs ne peuvent donc pas augmenter en même temps. Les résultats de ces dernières simulations sont donc purement indicatifs.

d) Effet du profil de température

Une simulation est maintenant réalisée avec les valeurs initiales du module de Young et du CTE (5,7 GPa /7,1 ppm/K) mais avec un profil de température classique moins sévère : deux cycles par heure dans la gamme de température [-45°C, 125°C] avec une vitesse de 20°C/min (Figure III-6). Les résultats sont exposés dans le Tableau III-12.

Paramètre	Valeurs	Variation (%)
Profil de température	-65°C/145°C	-- (6624 cycles)
	-45°C/125°C	+75% (11563 cycles)

Tableau III-12: Variation de la durée de vie avec le profil de température

Avec un profil de mission classique, la durée de vie est augmentée de 75%. Une telle tendance a été observée pour une variation similaire du profil de température pour un boîtier VQFN [STO05].

e) Effet cumulé du profil de température et du module de Young

La valeur typique du module de Young issue des datasheets est utilisée avec le cyclage thermique classique [-45°C, 125°C] afin de vérifier si l'impact du module de Young sur la durée de vie est le même suivant le cyclage utilisé [VEC08]. Le Tableau III-13 présente les résultats.

Paramètres	Valeurs	Variation (%)
Module de Young /Profil de température	5,7 GPa / -65°C/145°C	-- (6204 cycles)
	5,7 GPa / -45°C/125°C	+86% (11563cycles)
	12,3 GPa / -45°C/125°C	+72% (10726 cycles)

Tableau III-13: Variation de la durée de vie avec le module de Young et le profil de température

En toute logique, la durée de vie augmente lorsque le cycle thermique est moins rude. D'autre part, si le module de Young augmente, la durée de vie du QFN diminue, comme nous l'avons observé précédemment.

Cependant la variation est moindre pour ce cycle thermique [-45°C/125°C]. En effet, une diminution de seulement 8% de la durée de vie est observée alors qu'une diminution de 13% de la durée de vie est observée pour le cas utilisant le cycle [-65°C, 145°C]. Cette variation semble normale car l'amplitude du cyclage thermique est moindre, les contraintes générées sont donc plus faibles.

La Figure III-9 présente l'évolution de la durée de vie en fonction du module de Young. L'évolution a quasiment la même allure quel que soit le profil de température.

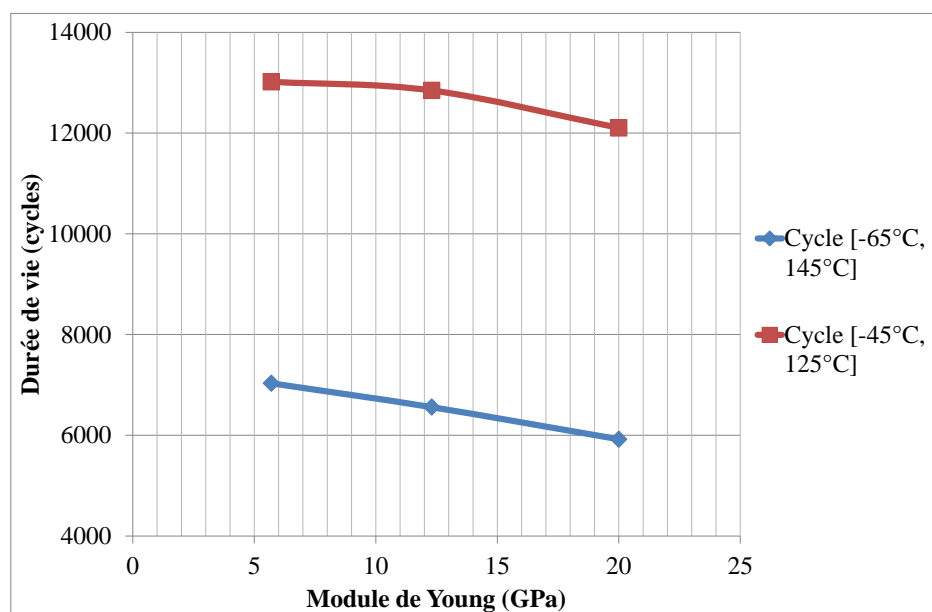


Figure III-9: Evolution de la durée de vie en fonction du module de Young pour les deux cyclages thermiques étudiés

f) Effet cumulé du profil de température et du CTE

La valeur typique du module de Young issue des datasheets est utilisée avec le cyclage thermique classique [-45°C, 125°C] afin de vérifier si l'impact du CTE sur la durée de vie est le même suivant le cyclage utilisé [VEC08]. Le Tableau III-14 présente les résultats.

Paramètre	Valeurs	Variation (%)
CTE /Profil de température	7,1 ppm/K / -65°C/145°C	-- (6204 cycles)
	7,1 ppm/K / -45°C/125°C	+86% (11563 cycles)
	10,6 ppm/K / -45°C/125°C	+116% (13425 cycles)

Tableau III-14 : Variation de la durée de vie avec le module de Young et le profil de température.

Ces résultats confirment les tendances observées précédemment : la durée de vie augmente lorsque le CTE augmente [TON02]. La Figure III-10 présente l'évolution de la durée de vie en fonction du CTE. Les courbes présentent une allure similaire quel que soit le profil de température.

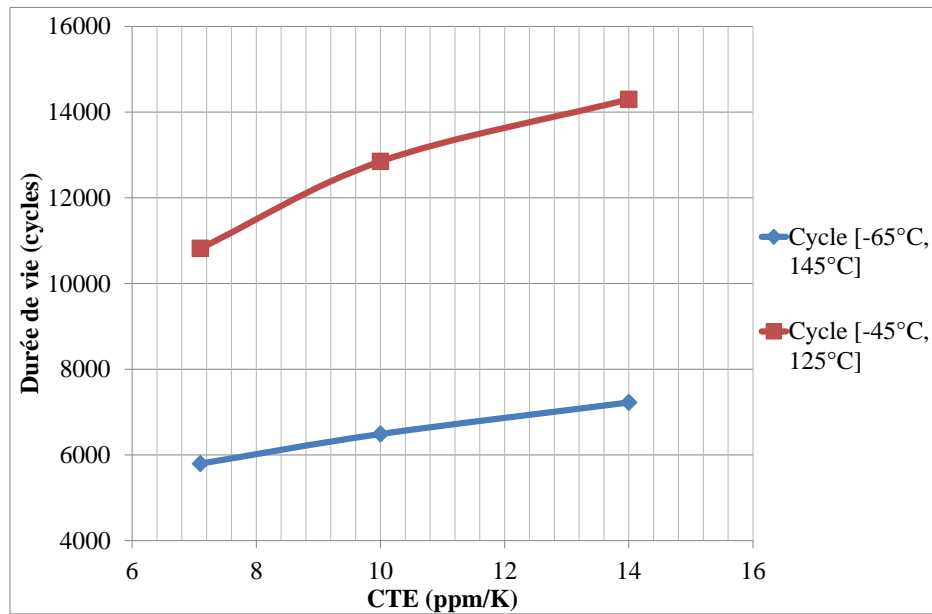


Figure III-10 : Evolution de la durée de vie en fonction du CTE pour les deux cyclages thermiques étudiés

6. Influence de la taille du boîtier

Dans la partie précédente, l'impact des propriétés thermomécaniques sur la durée de vie d'un boîtier QFN 7x7-32 leads a été analysé. L'impact des paramètres dimensionnels est maintenant étudié.

Afin d'obtenir des informations sur l'impact des dimensions des boîtiers sur leur durée de vie et donc leur fiabilité, deux autres QFN sont étudiés : QFN 5x5-20 leads et QFN 10x10-52 leads. Ces boîtiers ont été choisis en accord avec Novapack. Les paramètres dimensionnels des deux boîtiers, ainsi que les paramètres du QFN 7x7-32 leads, sont rassemblés dans le tableau suivant.

Paramètres	Dimensions		
	QFN 10x10 – 52 leads	QFN 7x7 –36 leads	QFN 5x5 – 20 leads
Taille de la puce	5,85 x 5,85 mm ²	3 x 3 mm ²	1,66 x 1,66 mm ²
Epaisseur de la puce	0,2 mm	0,2 mm	0,2 mm
Taille du package	10 x 10 mm ²	7 x 7 mm ²	5 x 5 mm ²
Largeur des leads	0,3 mm	0,3 mm	0,3 mm
Nombre de leads	52	32	20
Longueur des leads	0,65 mm	0,65 mm	0,56 mm
Epaisseur des brasures	50 µm	50 µm	50 µm
Hauteur de l'écoulement de la brasure	80 µm	80 µm	80 µm
Largeur de l'écoulement de la brasure	125 µm	125 µm	125 µm

Tableau III-15 : Paramètres dimensionnels des éléments des différents boîtiers étudiés

D'après le Tableau III-15, la taille du boîtier n'est pas le seul paramètre qui change. Le nombre de leadframes et la taille de la puce sont aussi différents (en bleu dans le tableau). Notons que le facteur d'échelle n'est pas proportionnel par exemple au nombre de leadframes. En augmentant la taille par deux (du QFN 5x5 au QFN 10x10), la taille de la puce est multipliée par trois et le nombre de leads par 2,6. Plusieurs paramètres sont modifiés en même temps. Il ne sera donc pas possible de conclure uniquement sur l'impact seul de l'augmentation de la taille du boîtier. Nous ne pourrions conclure que sur l'utilisation de tel ou tel boîtier.

Les Figures III-11 et III-12 montrent la structure des boîtiers QFN 5x5-20 leads et QFN 10x10-52 leads utilisée pour les simulations thermomécaniques. Afin de réduire les temps de calcul, les simulations thermomécaniques sont toujours effectuées sur la base d'une modélisation de type "quadrant".

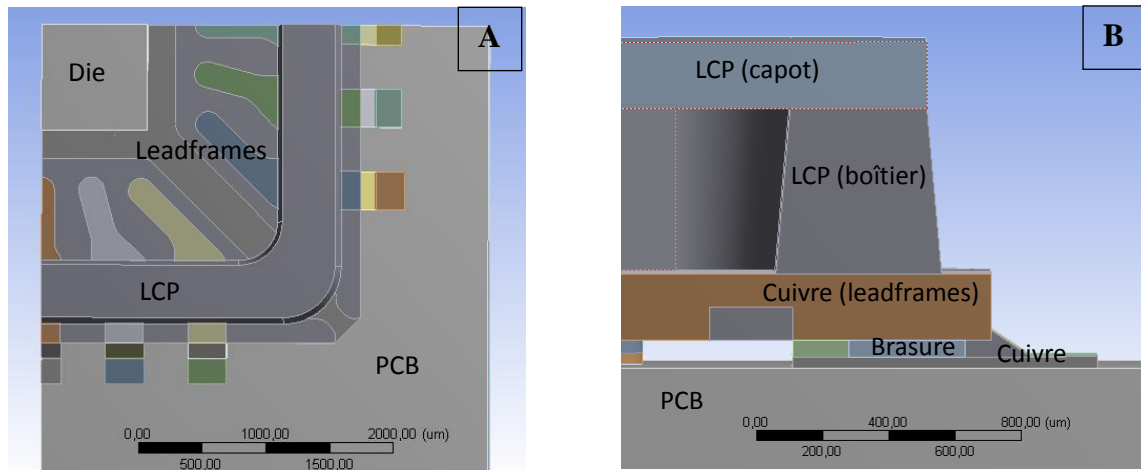


Figure III-11: Modèle de type « quadrant » d'un QFN 5x5-20 leads : vue de dessus (A) et vue de profil (B)

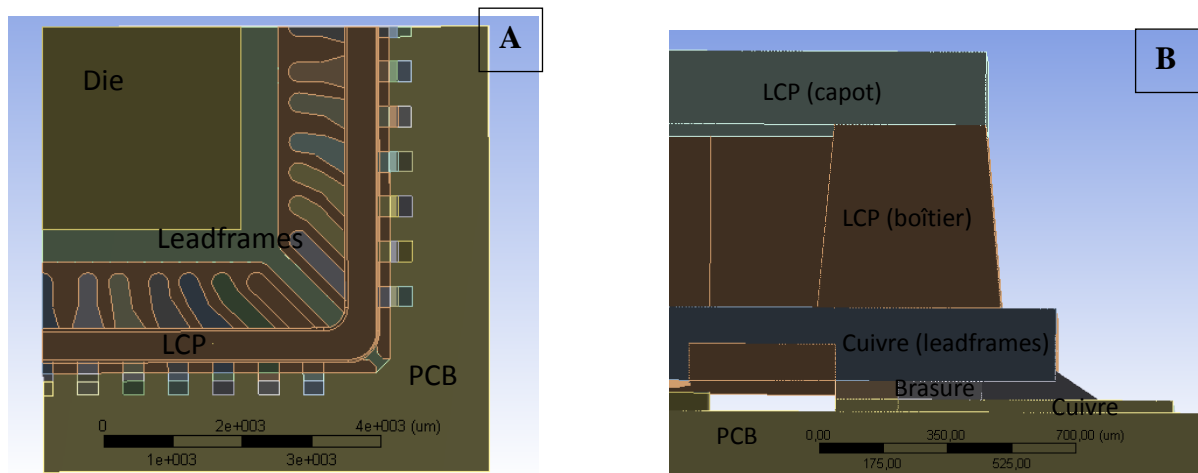


Figure III-12: Modèle de type « quadrant » d'un QFN 10x10-52 leads : vue de dessus (A) et vue de profil (B)

La principale différence par rapport au modèle du QFN 7x7-32 leads est que le plan de symétrie intervient au milieu d'un leadframe.

Le maillage réalisé pour un QFN 5x5-20 leads conduit à 939073 nœuds et 370079 éléments, celui pour un QFN 10x10-52 leads à 2509112 nœuds et 1136524 éléments. Les éléments sont toujours principalement hexaédriques. Les dimensions ne sont pas exactement doublées entre ces deux boîtiers, le nombre de nœuds et d'éléments le confirment. Les paramètres de maillages restent les mêmes (cf. Chap.3 I.2.d.).

7. Résultats de simulations

Les simulations thermomécaniques sont réalisées sur la base du cycle thermique [-45°C, 125°C] (Figure III-6). Seul ce cycle est considéré ici car l'évolution des tendances reste la même quel que soit le profil de température utilisé.

Les résultats de simulations sont résumés dans le tableau suivant (Tableau III-16).

Paramètres		Résultats		
Module de Young (GPa)	CTE (ppm)	α : durée de vie caractéristiques (cycles)		
		QFN 10x10 – 52 leads	QFN 7x7 – 32 leads	QFN 5x5 – 10 leads
A = 5.7	a = 7.1	6699	6624	6314
A	b = 10	7221	7029	6553
A	c = 14	7698	7443	6740
B = 12.3	a	5784	5853	5826
B	b	6618	6548	6270
B	c	7439	7273	6626
C = 20	a	5299	4916	5149
C	b	5908	5888	5834
C	c	7096	6958	6429

Tableau III-16 : Résultats de simulations sur : QFN 10x10 – 52 leads, QFN 7x7 – 32 leads et QFN 5x5 – 10 leads

Trois différentes valeurs de module d'Young ($A = 5,7$ GPa, $B = 12,3$ GPa et $C = 20$ GPa) et de CTE ($a = 7,1$ ppm / K, $b = 10$ ppm / K et $c = 14$ ppm / K), sont considérées. Le premier ensemble de valeurs ($A = 5,7$ GPa et $a = 7,1$ ppm / K) correspond aux valeurs expérimentales obtenues pour le LCP commercial tandis que le second ensemble ($B = 12,3$ GPa et $b = 10$ ppm / K) représente les valeurs typiques trouvées dans les fiches techniques du LCP commercial. Le dernier ensemble de valeurs ($C = 20$ GPa et $c = 14$ ppm / K) correspond aux valeurs maximales mentionnées dans la datasheet du LCP commercial.

L'évolution de la durée de vie en fonction du module de Young et du CTE des trois boîtiers est présentée Figure III-13.

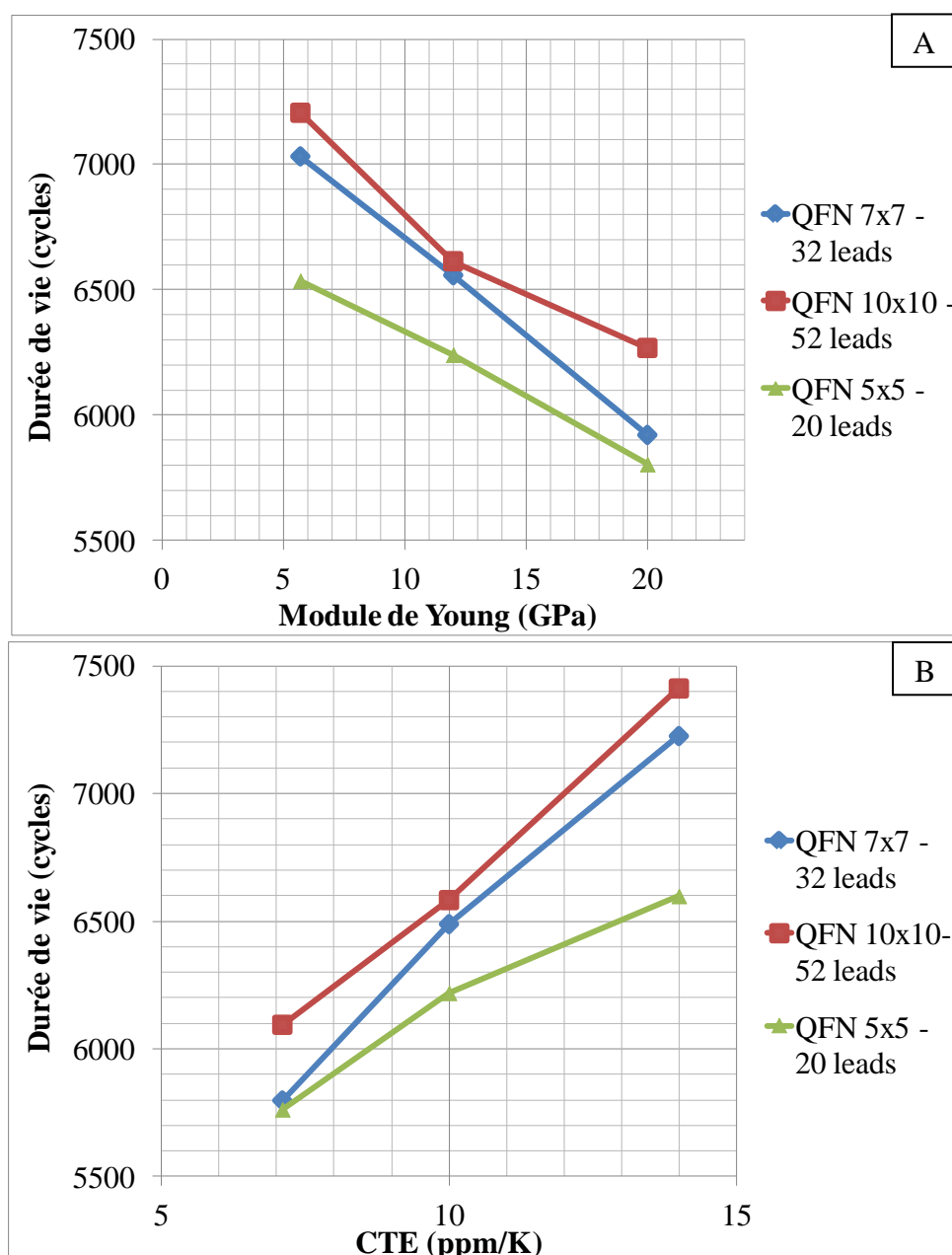


Figure III-13: Evolution de la durée de vie en fonction du module de Young (A) et du CTE (B) pour les trois boîtiers QFN étudiés

Les résultats de simulation montrent que l'évolution des durées de vie des différents boîtiers avec le module de Young et le CTE a la même allure quel que soit le boîtier. Nous retrouvons les tendances observées avec le boîtier QFN 7x7 -32 leads. La durée de vie diminue lorsque le module de Young augmente (Figure III-13 A) et augmente lorsque le CTE augmente (Figure III-13 B).

Le QFN 10x10 – 52 leads présente une durée de vie maximale et le modèle QFN 5x5 – 20 leads une durée de vie minimale. D'après la littérature, plus le boîtier est grand moins il est fiable [LI13]. Mais comme nous l'avons souligné précédemment, d'autres critères sont

modifiés dans les deux autres boîtiers tels que la taille de la puce et le nombre de leads (et donc indirectement, le pourcentage surfacique du joint de brasure).

Ce résultat est vérifié via un calcul analytique proposé par EURELNET® [EUR15]. Ce calcul ne prend pas en compte le fluage des brasures ni les éléments non linéaires d'où son utilisation comme outil de vérification des tendances observées avec ANSYS. Ce calcul qui s'appuie sur la thèse de J.-Y. Deletage [DEL03], est basé sur le calcul du déplacement, de la rigidité et du coefficient de dilatation du boîtier. Les résultats obtenus sont présentés Figure III-14.

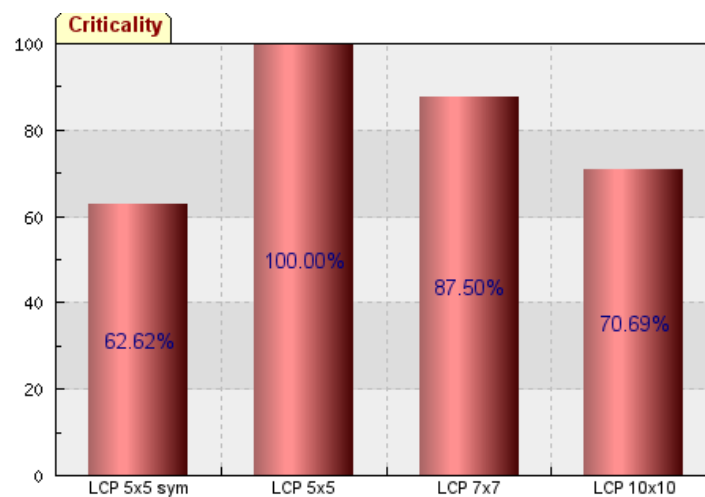


Figure III-14: Résultats de l'analyse numérique de la fiabilité des boîtiers

Cette analyse présente en pourcentage la criticité des boîtiers. Dans le domaine de la gestion de la qualité, la criticité est définie comme le produit de la probabilité d'un accident par la gravité de ses conséquences : $\text{criticité} = \text{probabilité} \times \text{gravité}$. Elle est donc en rapport avec la fiabilité d'un composant. En effet, plus le pourcentage critique est élevé moins le boîtier est fiable et donc la durée de vie élevée.

La tendance observée précédemment est bien retrouvée. Le QFN 10x10 – 52 leads semble donc être le boîtier le plus fiable.

Le « LCP 5x5 sym » correspond à un QFN 5x5 dont la taille des composants serait proportionnelle au QFN 10x10. Sa criticité est plus faible que le QFN 10x10, ce qui est en accord avec la littérature.

III. DETERMINATION DES PROPRIETES OPTIMALES DU LCP

Le but de cette dernière partie est de déterminer le jeu de valeurs optimales [Module de Young / CTE] que devra présenter le composite à base de LCP pour réaliser des boîtiers fiables avec des durées de vie élevées. Pour cela, nous allons utiliser les résultats de simulation précédents couplés à la méthodologie de Taguchi.

1. Plan d'expérience

La notion de plan d'expérience est introduite afin de maîtriser et d'étudier l'impact de différents facteurs sur un paramètre, ici la durée de vie du boîtier électronique. Les facteurs peuvent être de tout ordre: température, taille, propriétés physico-chimiques...

Les plans d'expérience permettent une diminution considérable du nombre d'essais et une interprétation rapide et sans équivoque des résultats. Ils peuvent aider à la conception et à l'industrialisation d'un produit, ainsi qu'à la résolution de problèmes complexes d'optimisation (réglages) lors de la production d'un produit. Il s'intègre donc parfaitement dans la démarche qualité.

La méthode des plans d'expériences est à la fois nouvelle et ancienne [TAG87][HIN08]. A partir des années 50, en s'attaquant au problème de la qualité des produits, Taguchi et Masuyama élaborent des tables permettant de construire des plans d'expériences adaptés à la majorité des problèmes industriels [AWA11][HIJ09]. Ces méthodes, faciles à appliquer, vont alors conquérir des utilisateurs dans des nouveaux domaines dont l'ingénierie mécanique et l'électronique.

2. La méthodologie de Taguchi

La méthode de Taguchi est une méthode statistique développée par Genichi Taguchi pour améliorer la qualité des produits manufacturés appliqués à différent domaine [TAG87]: la biotechnologie, le marketing ou encore la publicité. Des tables de Taguchi sont utilisées pour représenter les problèmes. Elles précisent le contenu de la matrice d'expériences. On les choisit en fonction des nombres de modalités, de facteurs, d'interactions.

L'objectif est d'obtenir des produits, matériaux, processus et systèmes aussi robustes et insensibles aux perturbations externes que possible.

La méthodologie consiste à :

- **formaliser** le problème,
- **sélectionner** les paramètres pertinents leurs modalités (niveau de variation des paramètres) et leurs interactions.
- **construire** le plan en fonction des tables de Taguchi. Le nombre de paramètres, de modalités par paramètres et le nombre d'interactions permettent de trouver le plan le mieux adapté au problème à résoudre.
- **réaliser** les essais. Il s'agit de reproduire sur le produit et/ou le processus chaque combinaison du plan d'expériences et pour chacune d'entre elles de consigner la ou les réponses dans un tableau.
- **analyser** les résultats. Il existe deux analyses différentes. L'analyse graphique donne une représentation simple des résultats. Elle permet de visualiser l'influence des paramètres et de leurs interactions. Cette méthode d'analyse sera celle utilisée par la suite. L'analyse statistique vise à distinguer, dans les variations globales de la réponse, la part due à l'influence réelle des paramètres de la part due au hasard. Elle ne peut être appliquée aux simulations.
- **conclure**. L'objectif de cette dernière étape est de faire la synthèse des résultats obtenus et de décider des actions à entreprendre (réglages des paramètres ou de conception) si besoin.

3. Mise en application de la méthode de Taguchi

Un plan d'expériences (Design of Experiments DoE) est réalisé pour évaluer les propriétés thermomécaniques optimales d'un boîtier en LCP conduisant à une durée de vie maximale. Les résultats de simulation sont ensuite traités selon la méthode Taguchi pour déterminer les propriétés thermomécaniques optimales du composite de LCP et ensuite la composition optimale des boîtiers électroniques LCP (en s'appuyant sur les mesures des propriétés des composites LCP développés dans le chapitre II).

En utilisant les résultats des simulations obtenus pour les trois boîtiers QFN (5x5 – 20 leads, 7x7 – 32 leads et 10x10 – 52 leads), la méthodologie de Taguchi est utilisée dans le but de déterminer le couple de valeurs [Module de Young / CTE] du LCP conduisant à un boîtier fiable (dont la durée de vie est maximale) pour le cycle thermique [-65° C, 145°C].

La technique d'analyse choisie est la technique graphique. Elle consiste à construire des tables, dites de Taguchi, permettant de mettre en évidence les interactions entre les paramètres.

En premier temps, une table de Taguchi appelé "L9" est proposée pour établir toutes les combinaisons des paramètres. Plusieurs tables "L4" sont ensuite sélectionnés pour le post-traitement pour mettre en évidence l'interaction entre les deux paramètres choisis. L'objectif est de déterminer l'interaction entre chaque paire de paramètres et d'en extraire la valeur optimale pour le module de Young CTE.

Pour étudier l'interaction du module de Young et du CTE, nous construisons la table L4 ci-dessous (Tableau III-17).

Table L4 Taguchi		Paramètre de contrôle		
		P1	P2	P3
Expériences	1	1	1	1
	2	1	2	2
	3	2	1	2
	4	2	2	1

Tableau III-17: Modèle d'une table L4 de Taguchi

Les deux colonnes P1 et P2 de la table correspondent aux deux paramètres analysés (Module de Young et CTE). La troisième colonne P3 correspond à l'interaction entre ces paramètres.

Chaque intervalle de valeurs est traité séparément. Quatre traitements sont réalisés séparément pour les valeurs :

- Module de Young entre 5,7 et 12 GPa et CTE entre 7 et 10 ppm/K (**A**)
- Module de Young entre 5,7 et 12 GPa et CTE entre 10 et 14 ppm/K (**B**)
- Module de Young entre 12 et 20 GPa et CTE entre 7 et 10 ppm/K (**C**)
- Module de Young entre 12 et 20 GPa et CTE entre 10 et 14 ppm/K (**D**)

Le Tableau III-18 donne le tableau suivant dans le cas du traitement A d'un QFN 7x7 – 32 leads:

Table L4 Taguchi		Paramètre de contrôle		
		Module de Young (GPa)	CTE (ppm/K)	Interactions
Expériences (cycles)	6624	5,7	7	1
	7029	5,7	10	2
	5853	12	7	2
	6543	12	10	1

Tableau III-18: Exemple d'une table L4 de Taguchi pour le traitement A d'un QFN 7x7 – 32 leads

Les valeurs optimales pour le module de Young et le CTE du LCP sont graphiquement identifiées en utilisant la méthodologie de Taguchi [LIU05][TAG01][BEN89]. La Figure III-15 montre les interactions entre ces deux paramètres. Ces figures sont l'interprétation graphique de l'exemple présenté Tableau III-17. L'utilisation des données et du traitement des quatre tables "L4" de Taguchi permet de représenter deux droites qui modélisent l'interaction entre les deux paramètres.

Par exemple dans le graphique Figure III-15a, la ligne bleue présente l'interaction de la durée de vie d'un boîtier pour un CTE de 10 ppm/K puis de 7 ppm/K dans l'intervalle [5,7 - 12 GPa] pour le module d'Young et la ligne rouge l'interaction pour un CTE de 7 ppm/K puis de 10 ppm/K dans le même intervalle. L'intersection des deux lignes donne la valeur optimale du paramètre considéré (module de Young pour le graphique (a)) dans l'intervalle étudié. La Figure III-15b est similaire (variation de la durée de vie pour deux valeurs de module de Young, 5,7 GPa et 12 GPa, dans l'intervalle de CTE [7 - 10 ppm/K]).

La détermination graphique de la valeur optimale du module de Young et du CTE à l'aide de la méthodologie de Taguchi (traitement A) est représentée Figure III-15 pour un QFN 7x7 – 32 leads.

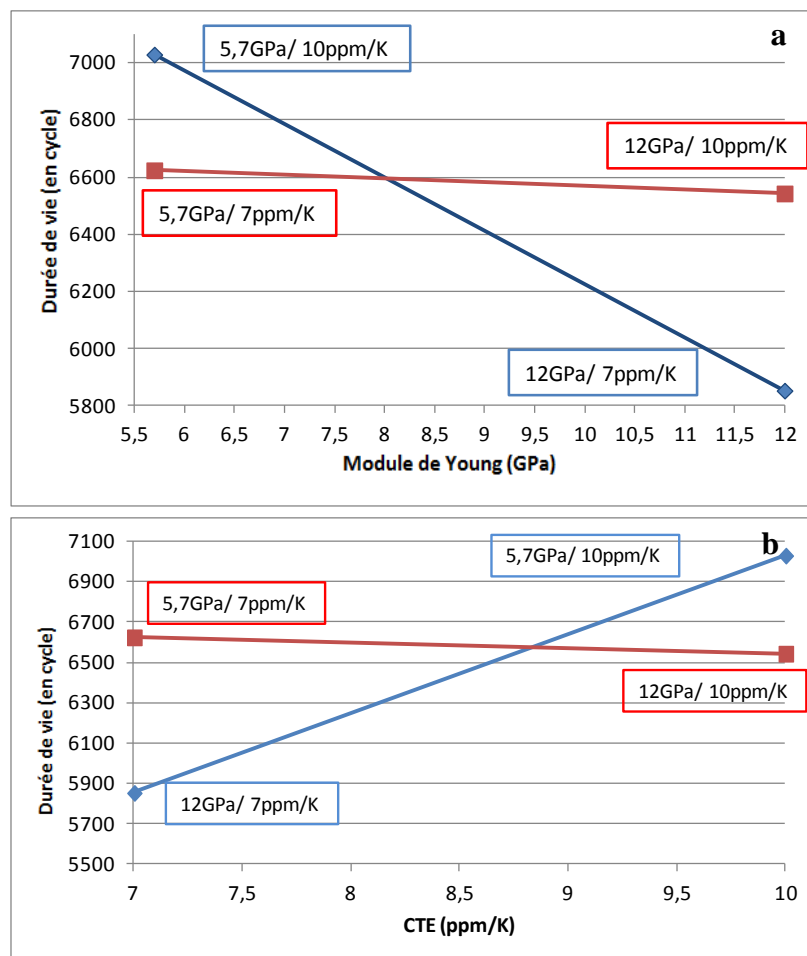


Figure III-15: Détermination graphique des valeurs optimales de module de Young entre 5,7 et 12 GPa (a) et CTE entre 7 et 10 ppm/K (b) pour un QFN 7x7 – 32 leads

D'après la lecture graphique, nous trouvons 8,2 GPa comme valeur optimale de module de Young (Figure III-15a) et 8,7 ppm/K pour le CTE (Figure III-15b).

Les autres optima sont déterminés sur le même modèle (traitements B, C et D). Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III-19.

Paramètres	Optimum				
	QFN 5x5 -20 leads		QFN 7x7 – 32 leads	QFN 10x10 – 52 leads	
Module de Young (GPa)	8,2	15,2	8,2	8,2	16
CTE (ppm/K)	8,7	12,7	8,7	8,7	12,7

Tableau III-19 : Optimum des modules de Young et du CTE pour les trois boîtiers QFN

Pour les trois boîtiers le même jeu de valeurs est retrouvé: 8,2 GPa et 8,7 ppm/K. Dans le cas des boîtiers QFN 5x5 – 20 leads et QFN 10x10 – 52 leads, deux jeux d'optimum sont déterminés graphiquement.

Les valeurs 15,2 GPa et 16 GPa de module de Young semblent difficilement atteignables par modification de la matrice LCP (cf Chapitre II). La valeur 12,7 ppm/K de CTE est réalisable mais pas idéale afin d'obtenir un matériau de composition optimale d'un point de vue fiabilité pour les trois types de boîtiers étudiés.

Un LCP de module de Young 8,2 GPa et de CTE 8,7 ppm/K semble, d'après les simulations et la méthodologie de Taguchi, conduire à un boîtier fiable de durée de vie élevée. L'ajout de silice fonctionnalisée devra faire tendre les propriétés du LCP vers ces valeurs théoriques.

CONCLUSION

L'objectif est d'évaluer la fiabilité des joints de brasure à l'aide le logiciel de simulation thermomécanique par éléments finis utilisé, AnsysWorkbench version 14.0. Le modèle utilisé lors de cette étude est le modèle développé par Darveaux. A l'aide de la densité d'énergie de déformation visco-plastique moyennée par le volume des éléments simulée, la méthodologie peut pour prédire la durée de vie des joints de brasure. Dans cette méthode, le modèle d'Anand est utilisé lors des simulations afin de prendre en compte le comportement plastique et viscoplastique de la brasure.

Le projet MICROPLAST se focalise en particulier sur l'étude de boîtiers de type QFN sur carte à l'aide de brasure Sn96.5Ag3Cu0.5 (SAC305). Afin d'établir une référence pour les comparaisons, une première étude est réalisée sur un QFN 7x7 - 32 leads avec les propriétés classiques d'un LCP non modifié. Le résultat obtenu, avec le profil de température [-65°C, 145°C], est de 6624 cycles.

Par la suite, afin d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur la durée de vie du boîtier, les propriétés mécaniques et thermiques du LCP ainsi que le profil de température sont modifiés. L'augmentation du module de Young du LCP a pour effet de diminuer la durée de vie du QFN alors que l'augmentation du CTE a pour effet d'augmenter sa durée de vie. Avec un profil de température classique de [-45°C, 125°C] la durée de vie du QFN augmente par rapport à un profil sévère de [-65°C/145°C].

Afin d'obtenir des informations sur l'impact des dimensions des boîtiers sur leur durée de vie et donc leur fiabilité, deux autres QFN sont étudiés : QFN 5x5-20 leads et QFN 10x10-52 leads. Les résultats de simulation montrent que l'évolution des durées de vie des différents boîtiers avec le module de Young et le CTE ont la même allure quel que soit le boîtier. Nous retrouvons les tendances observées avec le boîtier QFN 7x7 -32 leads.

Pour finir, un plan d'expériences (DoE) est réalisé pour évaluer les propriétés thermomécaniques optimales d'un boîtier en LCP conduisant à la durée de vie maximale. Les résultats de simulation sont ensuite traités selon la méthode Taguchi pour déterminer les propriétés thermo-mécaniques optimales du composite de LCP et ensuite la composition optimale des boîtiers électroniques LCP. Un composite possédant un module de Young 8,2 GPa et un CTE 8,7 ppm/K semble conduire à un boîtier fiable de durée de vie élevée. L'ajout de silice fonctionnalisée doit donc faire tendre les propriétés du LCP vers ces valeurs théoriques.

Conformément à ce qui a été dit dans le chapitre II, le composite LCP mélangé à des particules de silice (de 170 m²/g, à un taux de charge de 10%) avec des fonctions phényle semble le plus approprié pour fabriquer des boîtiers électroniques. Outre une tenue thermique en accord avec le processus de moulage du LCP, une bonne dispersion des particules de silice dans la matrice polymérique et une adhésion convenable au cuivre du boîtier, une durée de vie maximale du boîtier pourrait être atteinte avec ce composite. Des itérations sur la composition optimale du composite devront être effectuées pour atteindre le niveau de fiabilité visé.

Les simulations, couplées à un plan d'expérience sont un outil permettant d'évaluer les propriétés thermomécaniques optimales d'un boîtier en LCP afin d'obtenir une durée de vie maximale. Cette méthodologie est applicable à d'autres types de matériaux.

Les travaux de ce chapitre ont été présentés dans trois conférences : Minapad 2012 à Grenoble, JNRDM 2013 à Grenoble et Eurosime 2014 à Gand (Belgique) ; et ont donnés lieu à un article dans Microelectronics Reliability en 2015.

Publications:

W. Chenniki, I. Bord-Majek, J.-L. Diot, B. Levrier, Y. Ousten, E. Romain-Latu, V. Verriere, J. Vittu, «*Thermo-mechanical simulation of cavity QFN package based on Liquid Cristal Polymer for reliability study*», Minapad Conference, Grenoble, 2012

W. Chenniki, I. Bord-Majek, B. Levrier, J.-L. Diot, V. Verriere, T. Frank, Y. Ousten, «*Simulation thermo-mécanique 3D de boîtiers QFN à base de LCP*», JNRDM 2013 Grenoble, 2013

W. Chenniki, I. Bord-Majek, B. Levrier, K. Wongtimnoi, J.-L. Diot, Y. Ousten, «*FEM simulations for built-in reliability of innovative Liquid Crystal Polymer-based QFN packaging and Sn96.5Ag3Cu0.5 solder joint*», Eurosime 2014 Gand, 2014

W. Chenniki, I. Bord-Majek, M. Louarn, V. Gaud, J.-L. Diot, K. Wongtimnoi, Y. Ousten «*Liquid Crystal Polymer for QFN packaging: Predicted thermo-mechanical fatigue and Design for Reliability*», Microelectronics Reliability, 2015

Chapitre IV : Développement de couches minces pour capots plastiques avec fonction de filtration infrarouge

L'objectif de cette dernière partie est de développer des capots plastiques à fonction optique intégrée permettant d'appliquer les boîtiers développés à des composants optiques. Les fenêtres optiques en verre (par exemple des capteurs optiques actuels de caméras des téléphones portables) sont généralement traitées par des couches minces déposées sous vide selon des procédés lourds et onéreux. L'assemblage de ces capots sur les nouveaux boîtiers LCP pourrait fournir une solution techniquement et économiquement très attractive pour l'ensemble du marché des capteurs optiques. En effet ces capots seraient moins lourds et bien moins onéreux que les solutions actuelles grâce au dépôt de couches minces optiques par voie sol-gel sur des capots plastiques.

Pour cela, un procédé sol-gel est développé en collaboration avec la société POLYRISE pour réaliser des couches minces optiques, qu'elles soient antireflet ou à fonction de filtration infrarouge (IR).

Les objectifs prioritaires sont le développement d'un nouveau matériau transparent pouvant remplacer une fenêtre en verre minéral, permettant l'obtention de la fonction optique recherchée.

Le cahier des charges optique auquel le revêtement filtrant les IR doit répondre est présenté Figure IV-1. Une transmission proche de 0% doit être atteinte entre 720 nm et 1050 nm. Les domaines optiques sont rappelés Figure IV-2. Le proche infrarouge est situé entre 740nm et 1µm, on l'appelle le domaine NIR. L'intervalle optique du cahier des charges fait partie de ce domaine.

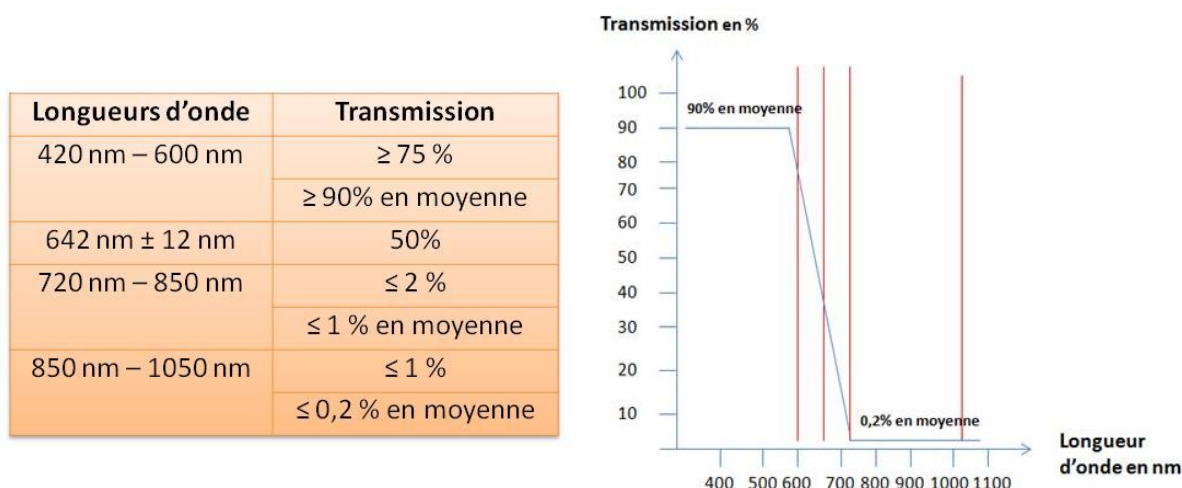


Figure IV-1 : Cahier des charges

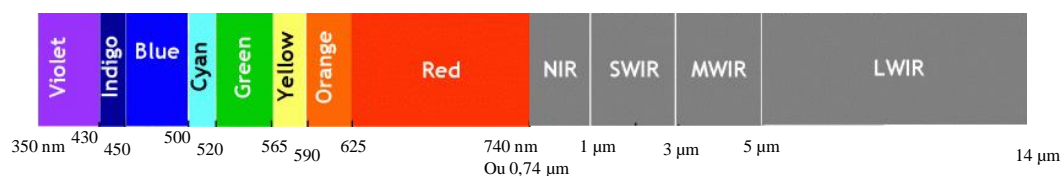


Figure IV-2: Domaine optique

I. BIBLIOGRAPHIE

Ce travail a débuté par une étude des solutions existantes, expérimentales (développées en laboratoire) et commerciales, de filtration IR.

Deux types de solutions sont envisageables, à savoir une filtration par des matériaux inorganiques, ou par des matériaux organiques.

Il existe cependant une méthode alternative conduisant à des revêtements anti-IR qui consiste à superposer un grand nombre de couches à haut et bas indice de réfraction permettant d'obtenir un miroir dans l'IR [LEN54]. Des simulations numériques, basées sur les principes des interférences pour une couche mince, indiquent qu'une dizaine de couches avec des indices de réfraction compatibles avec le procédé par voie sol-gel est nécessaire. De plus la réflexion n'est pas totale à 700nm, et une quantité non négligeable de lumière à 580nm sera également réfléchie. Le résultat de la simulation est observable sur la Figure IV-3.

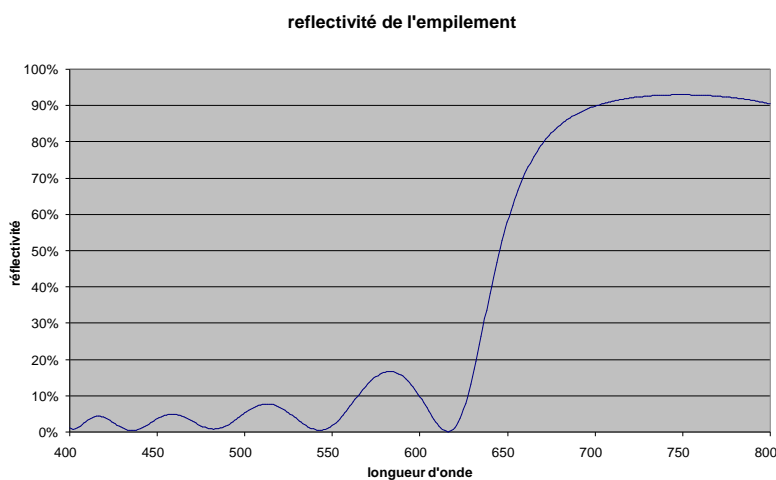


Figure IV-3 : Spectre de réflexion de 10 couches alternatives bas indice ($n=1,28$) et haut indice ($n=1,85$)

La réflectivité est la proportion d'énergie électromagnétique réfléchie à la surface d'un matériau ayant une épaisseur telle que ce facteur de réflexion ne change pas en augmentant son épaisseur. Il faut 10 couches déposées pour atteindre le résultat Figure IV-3. Economiquement et techniquement, cette technique est difficile à mettre en œuvre. Pour les raisons précédentes, cette solution n'a donc pas été retenue. Par contre il est possible d'obtenir ce type de revêtement par des technologies de dépôt sous vide (CVD ou PVD) que nous n'avons pas à disposition et plus lourde à mettre en place [CAL96].

1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les propriétés optiques des couches minces sont étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible.

Cette spectroscopie électronique est une spectroscopie d'absorption concernant des transitions de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur l contenant une espèce absorbante. L'intensité du rayon transmis I est donnée par la loi de Beer-Lambert. L'absorbance est, le plus souvent, utilisée pour l'étude de solution liquide.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_\lambda lc \quad (\text{IV-1})$$

avec A l'absorbance, ε_λ le coefficient d'extinction molaire et c la concentration molaire de l'espèce absorbante.

La transmission est utilisée pour l'étude optique des dépôts. L'équation permettant la conversion de l'absorbance en transmission est :

$$\%T = 10^{(2-A)} \quad (\text{IV-2})$$

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé peut fonctionner en simple ou double faisceau. En fonctionnement double faisceau, un faisceau traverse l'échantillon pendant que l'autre traverse une référence. L'excitation photonique est fournie par une lampe à décharge au deutérium pour la partie UV, une lampe halogène tungstène pour la partie visible et une lampe à filament à incandescence pour la partie IR. Des cuves en NaCl, matériau transparent au rayonnement IR, de 1 cm de trajet optique ont été utilisées comme support pour les caractérisations des solutions. Des lames de verre sont employées pour caractériser les dépôts.

2. Matériaux inorganiques

a) Matériaux commerciaux

L'énorme avantage des matériaux inorganiques par rapport à leurs homologues organiques est leur tenue en température. En effet, peu de filtres IR organiques résistent à des températures supérieures à 260°C, qui est la température de reflow des capots optiques.

Les recherches bibliographiques n'ont mis en évidence que peu de matériaux permettant la filtration IR dans la zone spectrale considérée. En effet, le domaine de recherche majoritaire est le NIR (proche IR, longueur d'onde située entre 0,78 – 3 μm), notamment pour des applications dans le bâtiment.

Ainsi l'ITO (Indium tin oxide) ou l'ATO (Antimonium Tin Oxide) sont très utilisés. Sous forme de nanoparticules, l'ITO permet d'obtenir des revêtements plutôt transparents dans le visible mais filtrant les IR courts ($\lambda > 1400\text{nm}$) [TRA02][NIN14]. Néanmoins leur filtration dans le proche IR est considérée insuffisante au regard du cahier des charges.

Un produit commercial à base d'ATO (des microparticules de mica sont enrobées d'ATO) présente cependant une coupure optique proche de celle attendue, l'Iriotec 9870 de Merck, comme le montre la Figure IV-4.

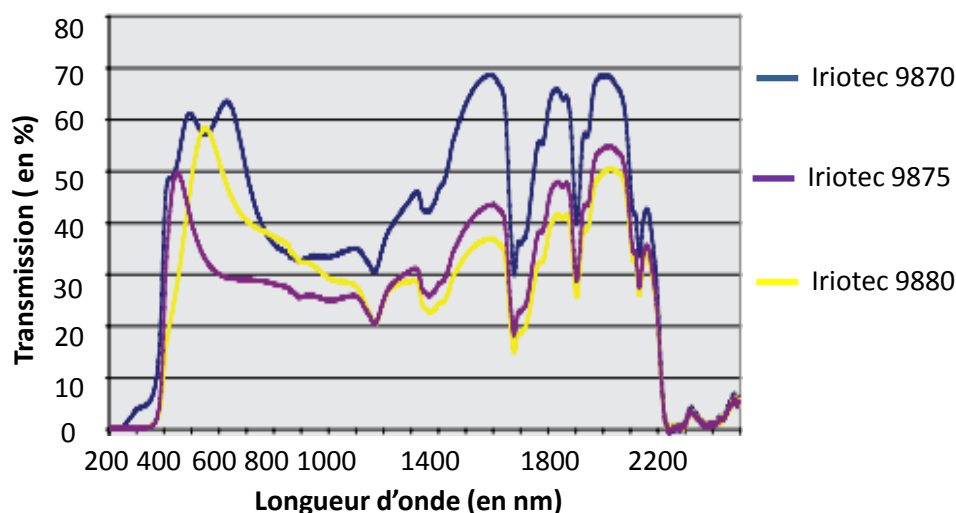


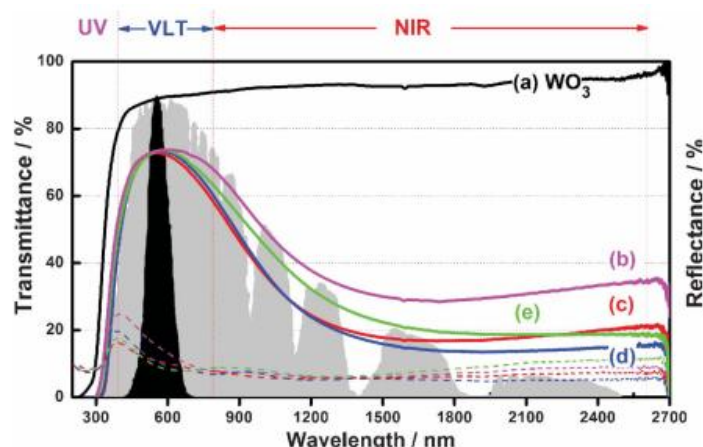
Figure IV-4 : Spectres de transmission de particules de mica enrobées d'ATO

L'Iriotec de Merck coupe les IR à partir de 680nm. La transparence n'est par contre pas suffisante pour répondre au cahier des charges visé, à savoir plus de 90% de transmission sur le spectre du visible (400-600nm). Ce produit n'a donc pas été retenu pour l'étude.

b) Matériaux développés en laboratoire de recherche

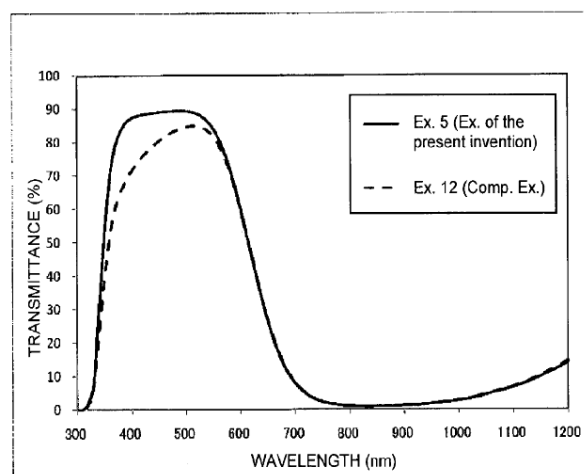
Les recherches bibliographiques dans la littérature scientifique ont fait ressortir notamment que certains matériaux à base de Tungstène sont utilisés pour de la filtration de l'IR [ADA10].

Ainsi un alliage de tungstène et de Rubidium permet une filtration dans le proche IR, mais surtout au-delà de 1200nm [GUO12].

Figure IV-5 : Spectres de transmission de différents alliages de WO_3 et Rb [GUO12]

Des borures de lanthane LaB_6 peuvent également être utilisés, mais ils absorbent également dans le visible. Ces produits ont notamment été utilisés en 2005 pour le développement du toit panoramique de la C4 Picasso de Citroën, fortement teinté (gris).

Une dernière famille de matériaux présente des propriétés d'absorption dans le proche IR. Il s'agit des dérivés de cuivre. Ainsi un brevet américain de Suzuki démontre que l'incorporation de monoxyde de cuivre CuO dans un verre (contenant également du pentaoxyde de phosphore P_2O_5) permet de filtrer efficacement les IR, selon la coupure attendue et avec une très bonne transparence dans le visible, comme le montre la Figure IV-6 [SUZ12].

Figure IV-6 : Exemple de filtration IR réalisée par un matériau à base de CuO

Des recherches bibliographiques supplémentaires ont permis de trouver des modes de synthèse du CuO par voie sol-gel, afin de fabriquer des nanoparticules plus petites, donc totalement transparentes. Il est ressorti de ces études que le CuO n'est pas particulièrement reconnu pour ces propriétés d'absorbance dans l'IR, il a plutôt tendance à absorber dans le visible selon la structure des nanoproduits [ZHA14]. Ce phénomène est observé Figure IV-7.

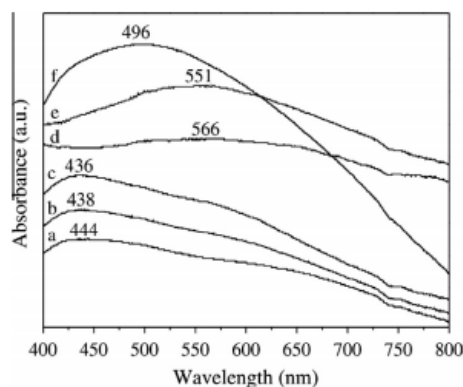


Figure IV-7 : Influence de la structure des nano-objets de CuO sur les propriétés optiques d'absorbance

Par conséquent, les études sur le CuO sont abandonnées puisque l'absorption attendue ne pourra être atteinte. En reprenant le brevet de Suzuki, il semble donc que le monoxyde cuivre ne soit pas responsable de la filtration IR, mais plutôt sa combinaison avec le P_2O_5 , (même si cela n'est pas explicité dans le document).

Une thèse datée de 2009 semble confirmer cette conclusion puisqu'elle présente 3 types de matériaux inorganiques absorbant dans le proche IR, mais en conservant une transparence dans le visible : $(Zn,Cu)_2P_2O_7$, $(Zn,Fe)_3(PO_4)_2$ et $(Mg,Cu)_2Si_2O_6$ [NOR09]. Il s'agit donc de dérivés de cuivre dopé par des phosphates ou des silicates. Un exemple parmi ceux développés dans ces travaux est présenté en figure IV-8.

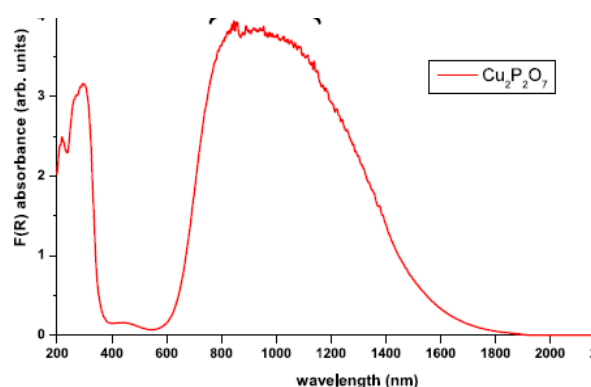
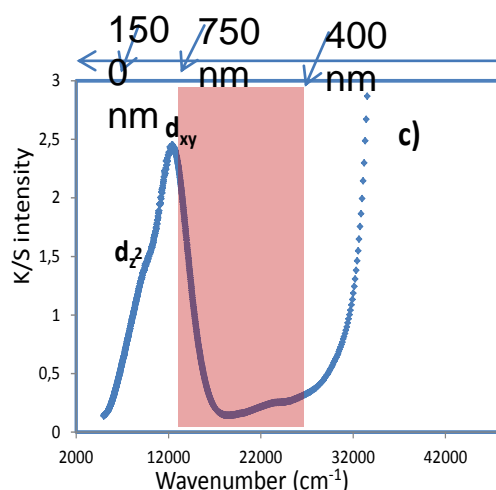


Figure IV-8 : Absorption de $Cu_2P_2O_7$

Ces matériaux ne sont malheureusement pas disponibles dans le commerce. En raison d'un manque d'information sur le procédé de synthèse, ces matériaux ne sont pas développés.

L'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux), laboratoire voisin, a développé un produit de la même famille, $SrZn_{0,5}Cu_{0,5}P_2O_7$, qui présente donc a priori des caractéristiques proches. Son spectre est donné Figure IV-9.

Figure IV-9 : Absorption de $\text{ZrZn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$

Ce produit présente donc une coupure nette à 650 nm. Le lien entre la longueur d'onde et le nombre d'onde est rappelé:

$$\lambda = \frac{1}{\nu} \quad (\text{IV-3})$$

Ce matériau est thermostable puisqu'inorganique, et ne présente qu'environ 10% d'absorption dans le visible. Cependant ce composé a un gros défaut : il nous a été impossible de le disperser en solution. C'est pourquoi cette voie a également été abandonnée. De ce fait aucun matériau inorganique ne semble répondre au cahier des charges.

3. Matériaux organiques

Des colorants organiques commerciaux existent pouvant absorber les IR. Un colorant est une substance soluble qui donne sa couleur à la solution contrairement à un pigment qui est une substance insoluble qui peut colorer une surface lorsqu'elle est mélangée à un liant.

Des colorants organiques filtrant les IR peuvent être intégrés dans des revêtements de type sol-gel. Ce point a été démontré dans un certain nombre de publications [TIA00][WAN04] : des colorants organiques absorbant les IR ont été incorporés par mélange ou greffage dans des matrices sol-gel, spécifiquement désignées pour ces produits. Une polarité ou des solvants spécifiques sont nécessaires pour que le potentiel de coloration des colorants soit totalement exprimé.

Le problème est que les colorants commerciaux ne sont pas connus spécifiquement : il s'agit de données confidentielles du fournisseur, et seules les grandes familles chimiques de chaque colorant sont transmises.

Il s'agit donc de sélectionner les colorants les plus performants sur le papier, avant de les intégrer dans des matrices « standard ». Puis ces matrices sol-gel seront modifiées par itération afin de favoriser l'intégration des colorants IR.

Des recherches chez les principaux fournisseurs de colorants de filtration IR ont été réalisées en fonction des caractéristiques optiques (bandes de filtration), de leur dispersion dans des solvants compatibles avec le type de chimie envisagée pour l'étude, ainsi que de leur tenue en température (résistance à plus de 260°C, la température du reflow auquel sera soumis le capot optique). Ce dernier point est le plus critique car les colorants étudiés sont des produits organiques, donc par essence, sensibles à la température. Ce critère est donc décisif dans le choix des matériaux de filtration retenus, peu nombreux au final dans la bande de longueur d'onde du cahier des charges.

Après une étude des solutions commerciales (plus d'une dizaine de colorants sont étudiés), 4 colorants sont sélectionnés, afin de répondre au cahier des charges (optique et thermique). Leurs spectres d'absorption sont présentés Figure IV-10. Ces spectres sont obtenus par analyse IR des colorants dispersés dans du butanone, solvant commun aux différents colorants.

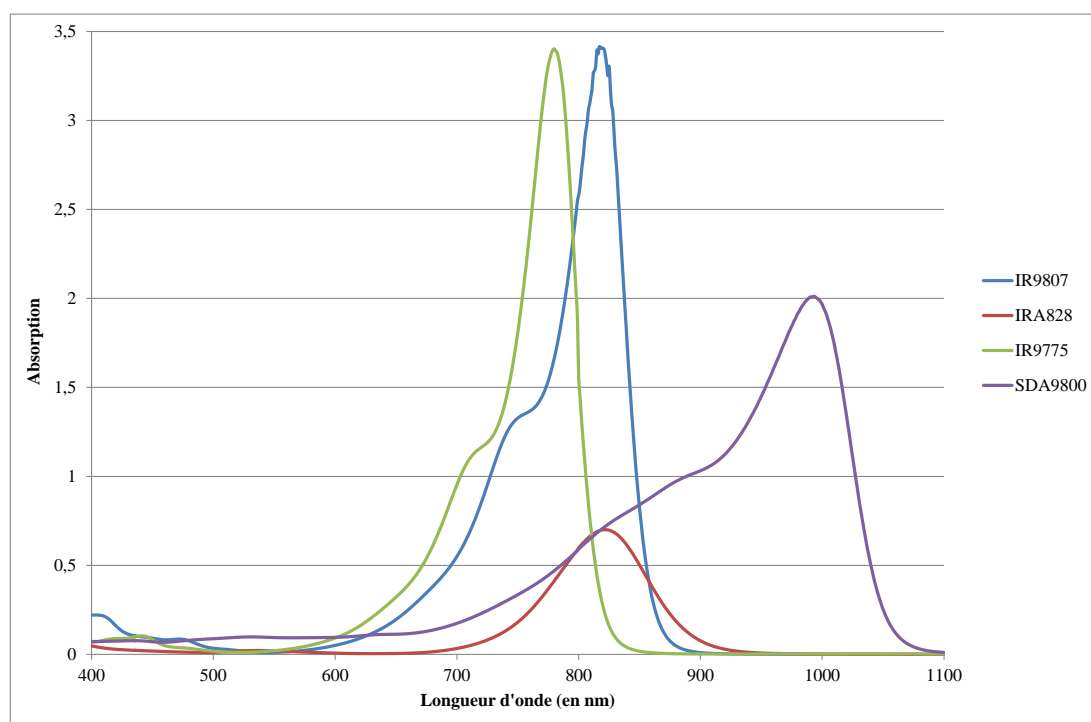


Figure IV-10: Spectres d'absorption des colorants IR

D'après les données des fournisseurs, les colorants IR9775 et IR9807 (du fabricant Adamgates) permettent une coupure nette à environ 650nm, tandis que le colorant IRA828 (de chez Exciton) absorbe entre 780nm et 880nm. Le colorant SDA9800 (de H.W. Sands) semble permettre de compléter le spectre d'absorption jusqu'à 1100nm.

Comme ces spectres le montrent, il n'existe pas au niveau commercial de colorant IR absorbant sur toute la zone spectrale considérée : il est donc nécessaire de combiner deux, ou trois colorants, selon la longueur de bande d'absorption requise.

II. INTEGRATION DES COLORANTS DANS UN VERNIS DE TYPE SOL-GEL

Après avoir sélectionné les colorants organiques du commerce pouvant répondre au cahier des charges, leur mise en œuvre est étudiée, toujours en collaboration avec la société POLYRISE. Le but est d'associer une matrice sol-gel à un colorant capable de filtrer le proche infrarouge (NIR : near infrared) en gardant une stabilité thermique et optique.

1. Coefficient d'extinction molaire

L'absorptivité molaire, qui est aussi appelée coefficient d'extinction molaire ou coefficient d'absorption molaire, est notée par la lettre ϵ (epsilon) et s'exprime en $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$. Elle est fonction de la longueur d'onde, de la température, de la nature du soluté et du solvant.

La loi de Beer-Lambert permet de calculer le coefficient d'extinction molaire à partir de la perte d'intensité d'un faisceau lumineux monochromatique (équation IV-1).

Après dispersion dans une solution de butanone, les colorants sélectionnés sont caractérisés. Des mesures spectroscopiques (spectromètre d'absorption SAFAS) permettent de déterminer le coefficient d'absorption molaire des colorants commerciaux. Plus ce coefficient est élevé, plus le colorant absorbe à la longueur d'onde considérée. Ce coefficient permet également d'estimer la concentration nécessaire pour l'absorption visée.

La Figure IV-11 présente l'absorption des colorants en solution en fonction de la longueur d'onde.

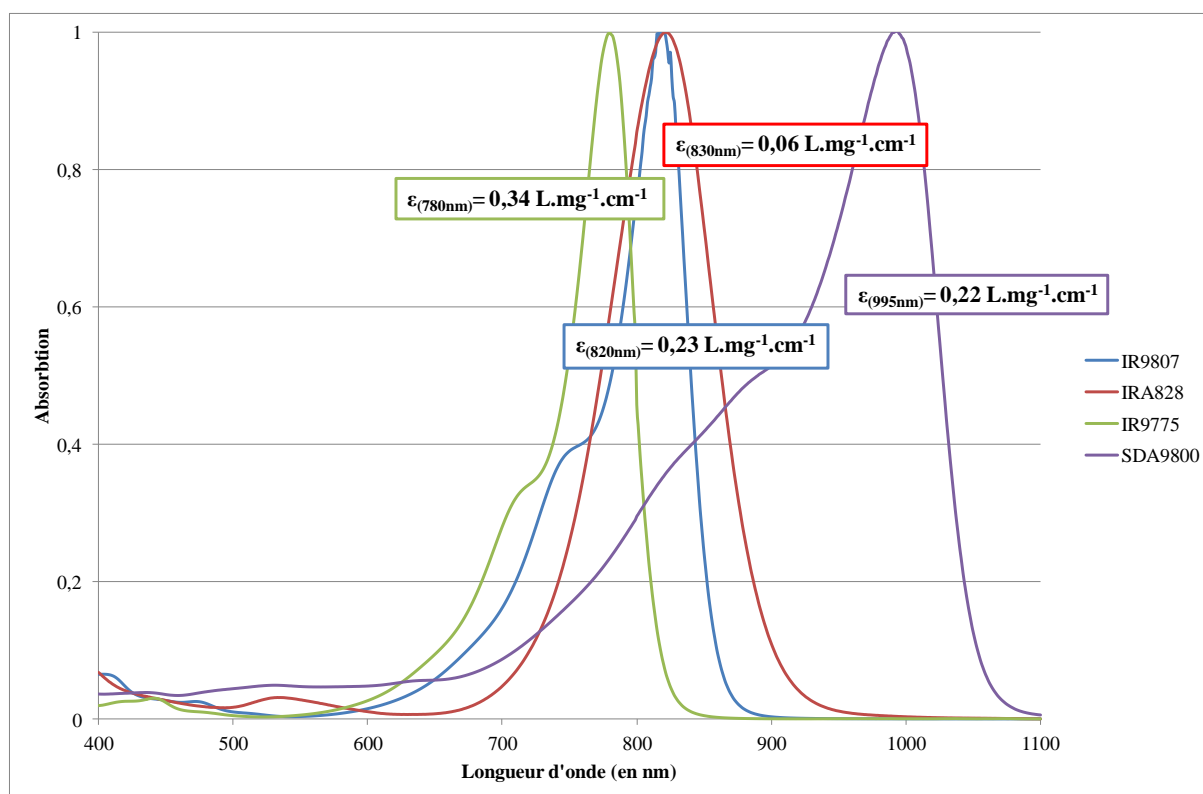


Figure IV-11 : Absorption des colorants IR, normalisée au maximum d'absorption avec leurs coefficients d'extinction molaires

D'après ces résultats, l'association de plusieurs colorants semble permettre de filtrer les longueurs d'onde recherchées. Le domaine de filtration visé se trouve dans le proche IR, entre 700 nm et 1050 nm (Figure IV-1). Ces quatre colorants sont retenus.

2. Dépôts Sol-Gel

L'étape suivante consiste à introduire ces colorants dans des matrices sol-gel. Deux types de matrices sont retenus pour l'étude, basée sur deux chimies différentes, mais toujours sur une base de sol-gel hydride. Ces matrices sont choisies car elles sont maîtrisées et sont la spécialité du partenaire industriel, Polyrise.

La partie inorganique de ces matrices est composée de silice SiO₂. A cette matière inorganique est greffée de la matière organique :

- Epoxy, pour une matrice sol-gel à cuisson thermique à 120°C durant 2h
→ Vernis HR300
- Acrylate, pour une matrice sol-gel à cuisson UV avec une énergie de 0,6J
→ Vernis HCUV

Les colorants sont donc introduits dans les matrices décrites ci-dessus et caractérisées par spectroscopie UV-Visible. Ces deux chimies couvrent un large spectre de polarité et de réactivité chimique, permettant ainsi de balayer la compatibilité colorant-matrice.

a) Procédure d'intégration du colorant

Une intégration optimale des colorants dans la matrice sol-gel est recherchée afin d'obtenir une filtration également optimale. Deux voies sont possibles pour intégrer les colorants dans la matrice sol-gel:

- dissolution du colorant dans son solvant de prédilection, avec une concentration de 2% en masse, par ultrasons. Le solvant est le butanone car c'est le seul solvant pouvant dissoudre les différents colorants. La solution obtenue est intégrée au vernis sol-gel déjà synthétisé.
- incorporation de la solution (colorant/butanone) durant la synthèse du vernis sol-gel afin d'obtenir une incorporation optimale dans la matrice.

Ces méthodes d'incorporation sont étudiées dans le cas d'un colorant finalement non retenu, le colorant ABS694 de chez Exciton. Ce colorant a pour seule utilité de servir de colorant test pour l'incorporation aux deux matrices étudiées. Les colorants sélectionnés ne sont pas utilisés pour ces tests pour des raisons de coût de la matière première. Les spectres de transmission sont donnés Figure IV-12.

Une couche ou trois couches de vernis sont déposées par flow coating afin d'étudier l'effet de l'épaisseur du revêtement sur l'absorption IR. La méthode de flow consiste tout simplement en un dépôt par écoulement du vernis sur le substrat. Une couche a une épaisseur d'environ 3 μm mesurée avec un «Filmetrics F20». Cet appareil permet de mesurer l'épaisseur des couches en analysant la lumière réfléchie sur une plage de longueurs d'ondes. Cette technique est appelée réflectance spectrale.

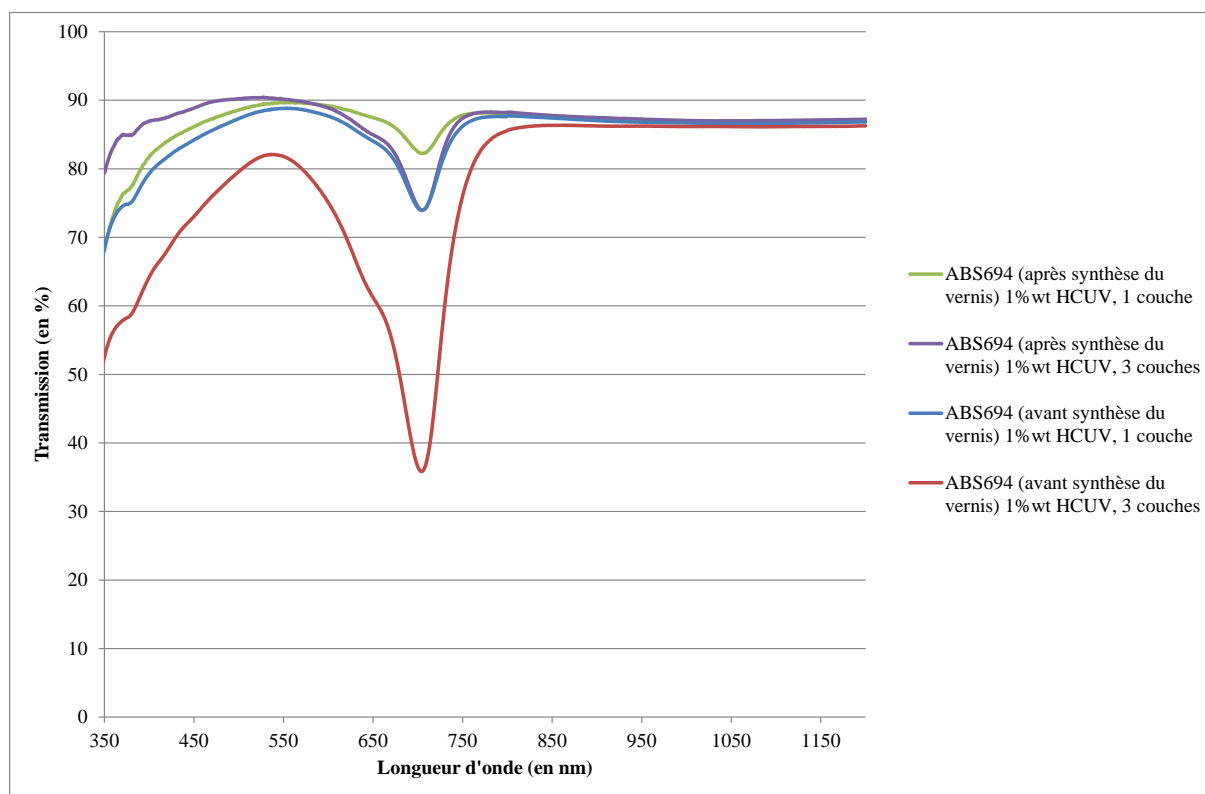


Figure IV-12 : Spectre de transmission de revêtement HCUV contenant ABS694

D'après la Figure IV-12, Le colorant ABS694 s'intègre mieux aux vernis en l'ajoutant durant la synthèse sol-gel. Evidemment, une optimisation supplémentaire de la concentration serait nécessaire pour atteindre le cahier des charges de filtration suivant le colorant utilisé par la suite.

b) Colorant intégré au vernis Sol-Gel

Chacun des quatre colorants sélectionnés est incorporé aux deux vernis sol-gel. Les colorants sont ajoutés aux vernis HR300 et HCUV en début de synthèse, conformément aux résultats précédents.

Les 4 colorants IR9775, IR9807, IRA828 et SDA9800 sont intégrés à 1% wt dans les 2 types de matrices (Figures IV-13, 14, 15 et 16). L'effet du nombre de couche est également étudié. Les spectres sont tracés en fonction de la transmission afin de comparer directement le résultat au cahier des charges.

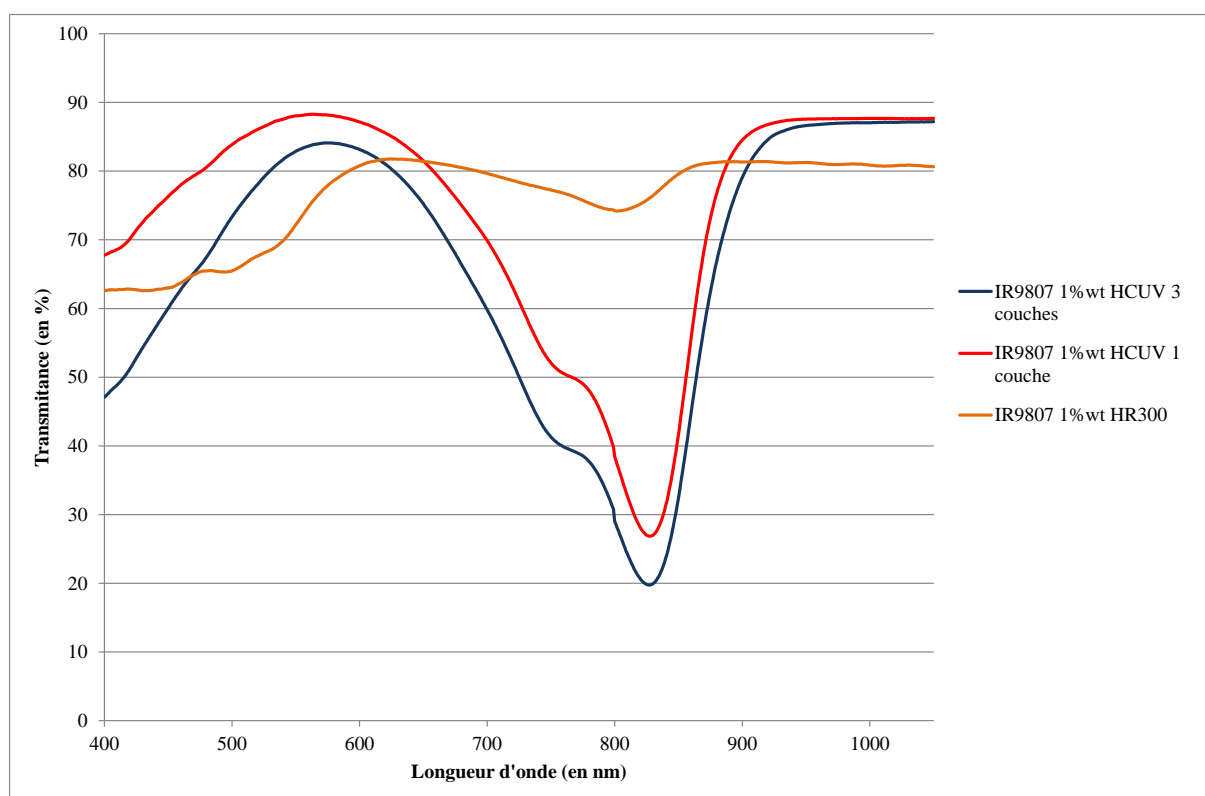


Figure IV-13 : Spectre de transmission de revêtement sol-gel contenant IR9807

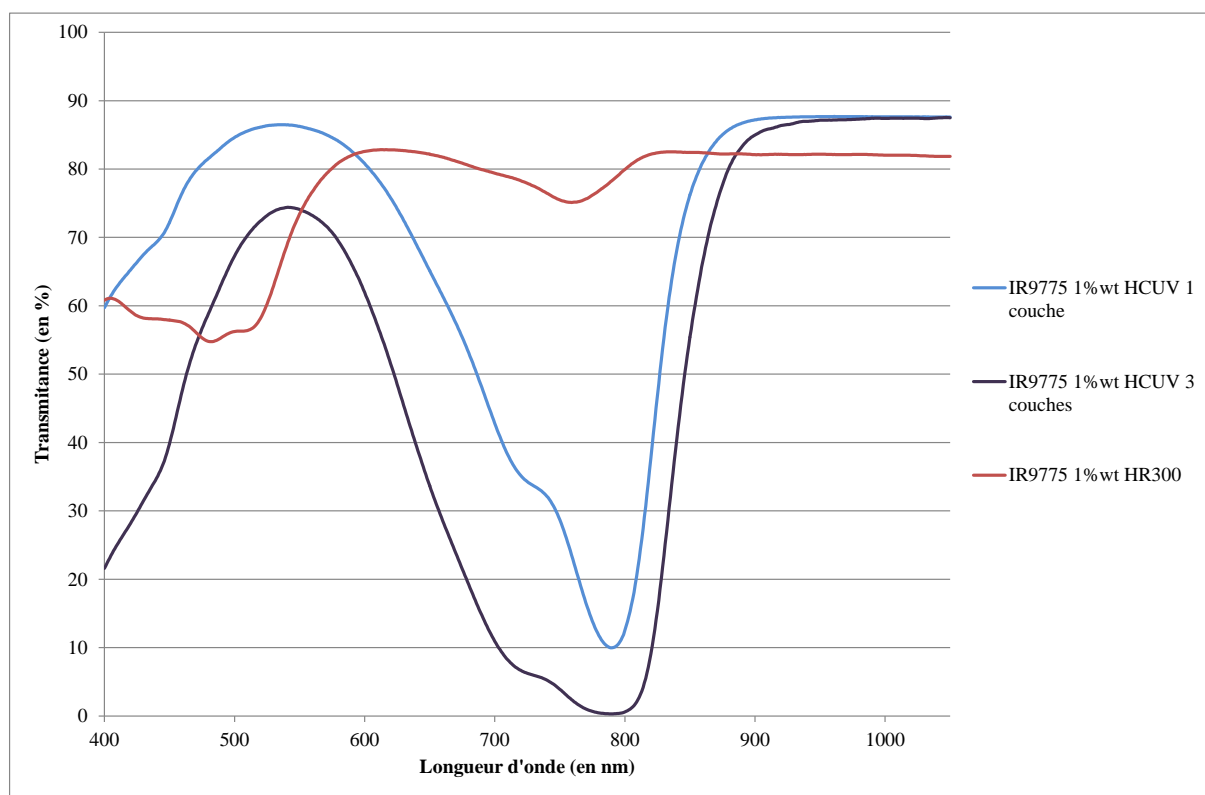


Figure IV-14 : Spectre de transmission de revêtement sol-gel contenant IR9775

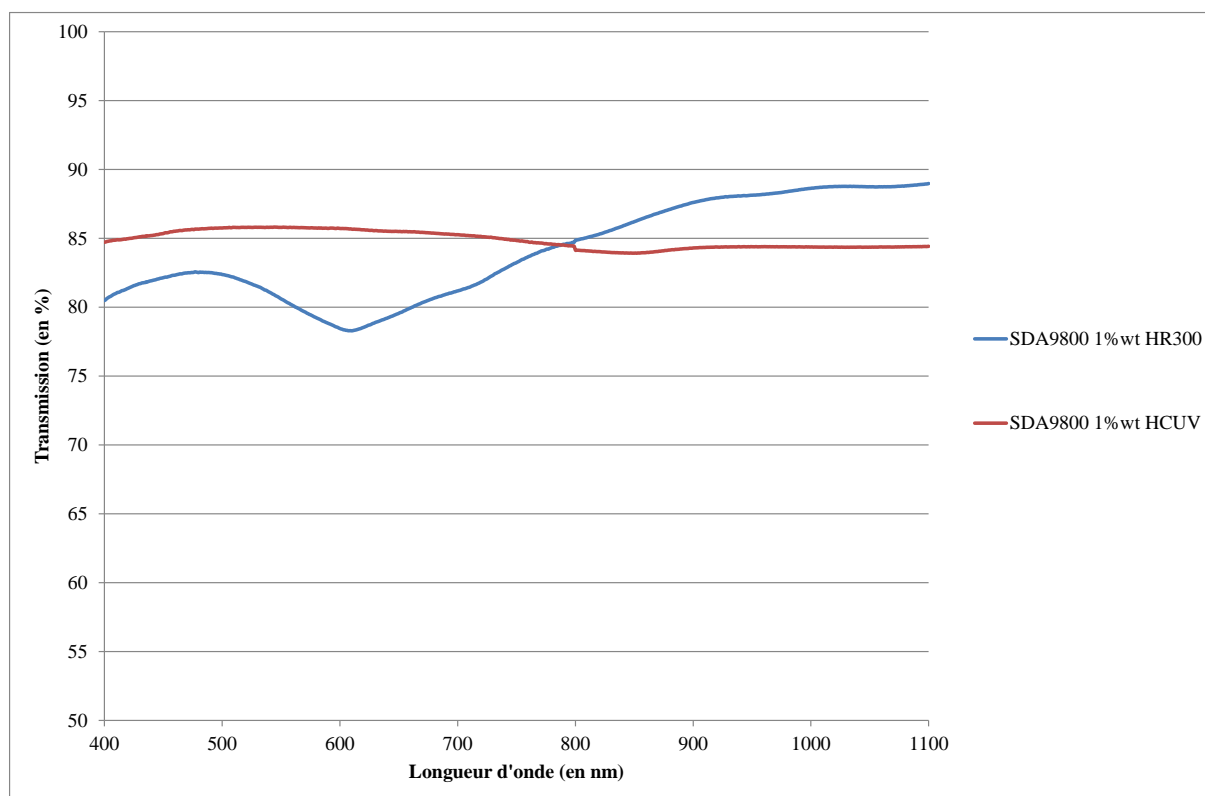


Figure IV-15 : Spectre de transmission de revêtement sol-gel contenant SDA9800

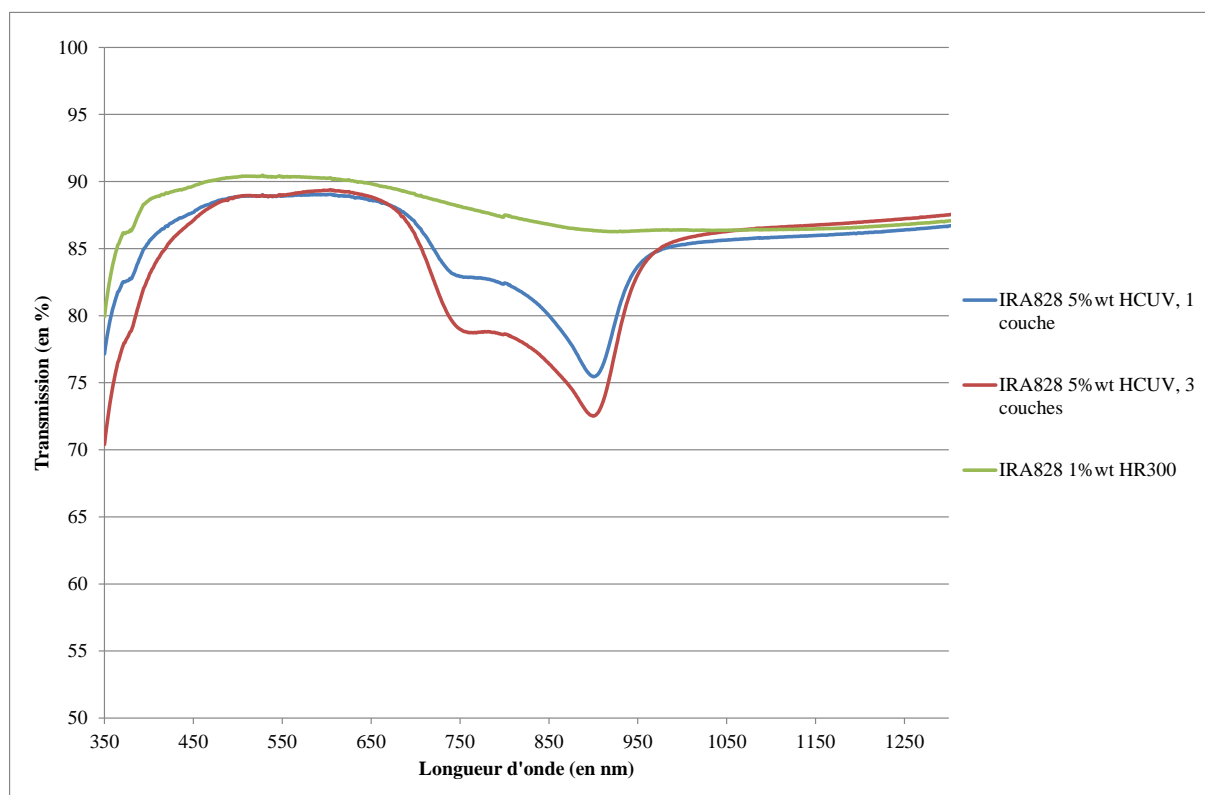


Figure IV-16 : Spectre de transmission de revêtement sol-gel contenant IRA828

Seul le vernis HCUV est étudié pour trois couches. La polymérisation par voie thermique est longue ce qui n'est pas économiquement intéressant. Si aucune filtration optique n'est observée pour le HCUV sur une couche, il n'est pas utile de tester trois couches.

Les quatre colorants se dissolvent parfaitement dans les deux types de vernis testés (epoxy avec HR300 et acrylate avec HCUV). Par contre, l'absorbance IR attendue n'est pas optimale : certains dépôts se décolorent lors de la polymérisation sous UV. Dans certains cas, le colorant change de couleur en solution.

D'autre part, tous les colorants sont modifiés ou dégradés dans le HR300. Le SDA9800 quant à lui n'absorbe les IR dans aucun des vernis, ce qui tend à démontrer sa probable dégradation. L'IR9807, IR9775 et l'IRA828 ne semblent pas dégradés dans le HCUV. Ces différentes observations nous amènent à réaliser des tests de compatibilité aux acides et aux UV.

3. Tests de compatibilité

Une méthodologie d'analyse est mise en place afin d'étudier la compatibilité colorant-matrice, en se focalisant sur les paramètres essentiels des vernis et mode de réticulation :

- l'irradiation UV, utilisée pour la réticulation du vernis HCUV, qui peut décomposer la matière organique,

- les acides présents durant la synthèse des vernis :

- L'acide acétique (CH_3COOH), un acide faible utilisé dans le HR300
- L'acide chlorhydrique (HCl), un acide fort utilisé dans d'autres matrices sol-gel pouvant remplacer l'acide acétique.

Des tests sont donc effectués sur les quatre colorants préalablement sélectionnés en présence d'acide acétique, d'acide chlorhydrique, puis sous UV. La concentration utilisée pour les acides est de 1mol.L^{-1} . Un volume de 1mL d'acide est introduit dans 100 mL de colorant dilué avec du butanone qui est le solvant commun aux différents colorants sélectionnés. La lampe UV est une lampe mercure émettant majoritairement entre 200 et 300nm, sa puissance est de $0,9\text{W.cm}^{-2}$. Les colorants sont soumis à une énergie de $0,6\text{ J.cm}^{-2}$ correspondant à l'énergie nécessaire pour le durcissement du vernis HCUV.

Les résultats des tests sont rassemblés dans le Tableau IV-1. Les Figures IV-17 à 20 présentent les spectres d'absorbance des colorants, en présence d'acide acétique, d'acide chlorhydrique, puis sous UV en fonction de la longueur d'onde.

Colorants	Traitement				
	UV (P=0,9W.cm ⁻²)		Acide acétique (1mol.L ⁻¹)	Acide Chlorhydrique (1mol.L ⁻¹)	
	Observations	Effet sur A	Observations	Observations	Effet sur A
IR9807	Perte d'absorption	-70%	Aucune modification significative	Perte d'absorption	-35%
IR9775	Perte d'absorption	-70%	Légère augmentation dans le visible	Perte d'absorption	-60%
IRA828	Perte absorption	-40%	Dégradation du colorant	Dégradation du colorant	+300%
SDA9800	Dégradation du colorant	-	Dégradation du colorant	Dégradation du colorant	-

Tableau IV-1 : Effet de l'acide acétique, de l'acide chlorhydrique et des UV sur l'absorbance A des 4 colorants sélectionnés

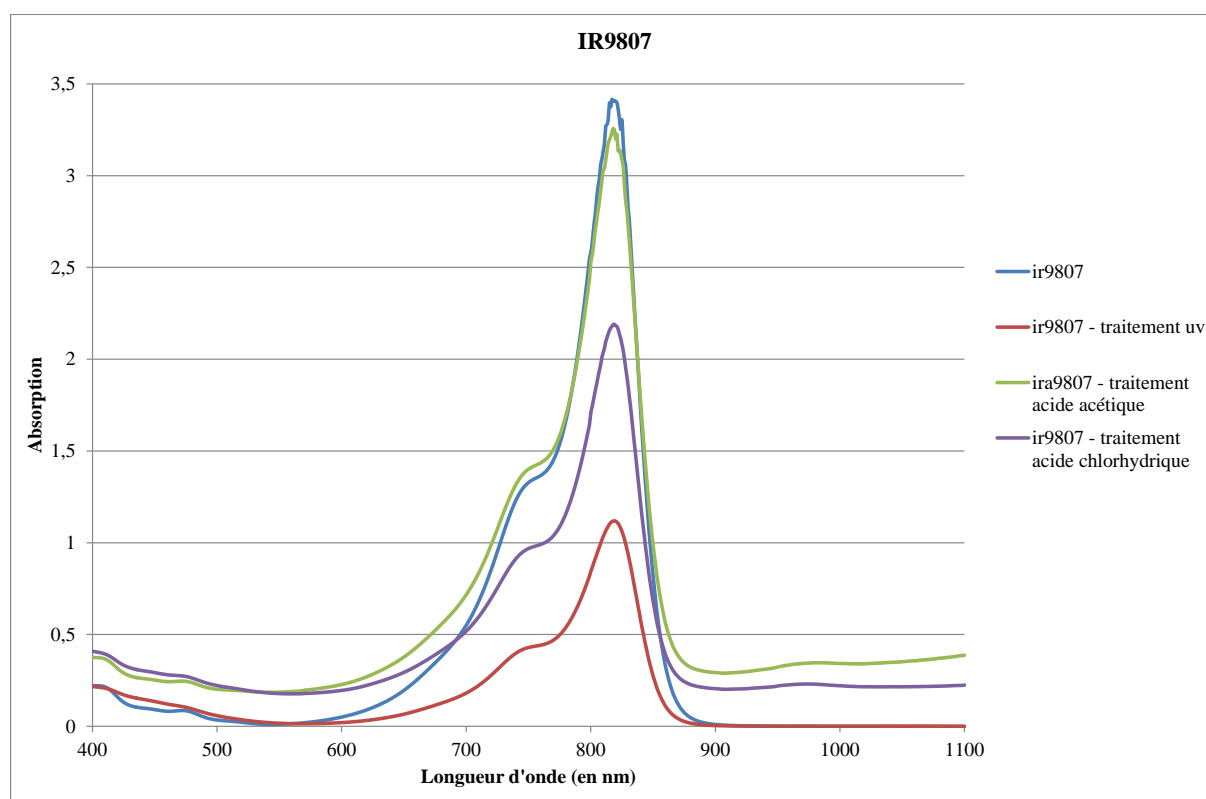


Figure IV-17 : Absorption du colorant IR9807 seul, en présence d'acide acétique, d'acide chlorhydrique, puis sous UV en fonction de la longueur d'onde

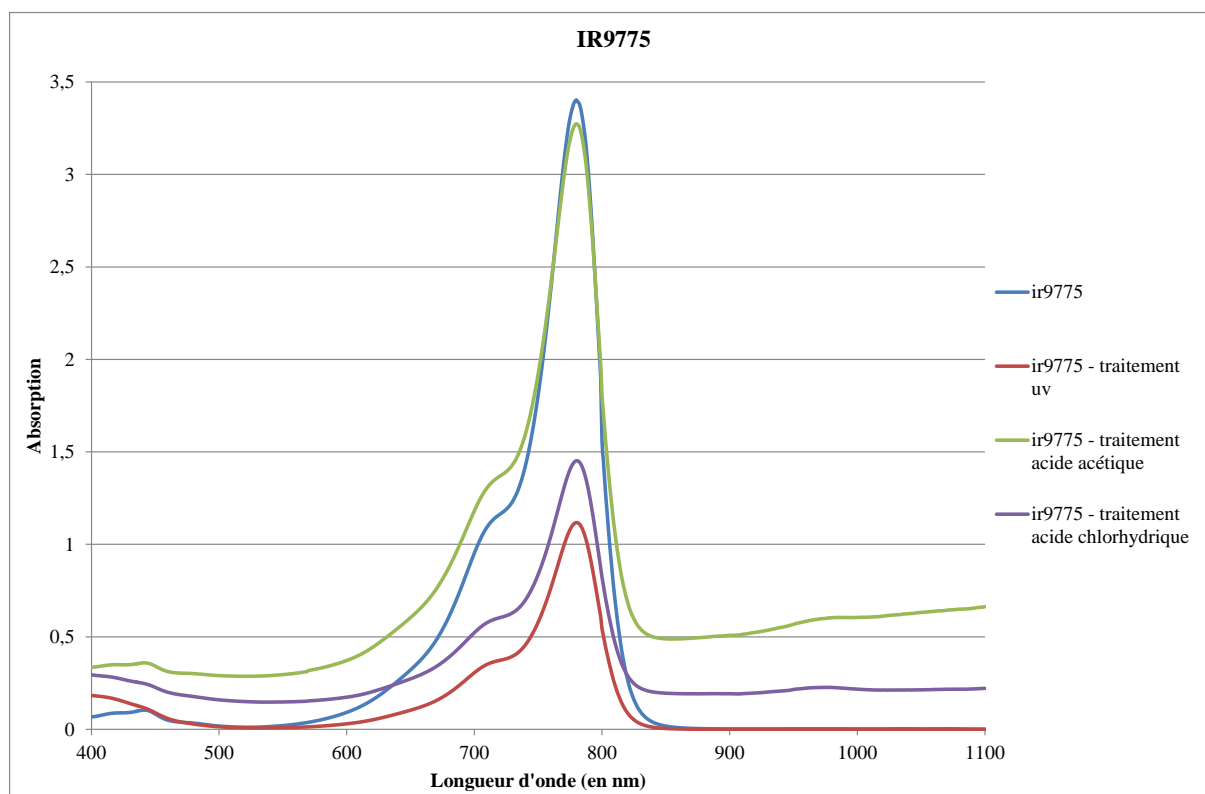


Figure IV-18 : Absorption du colorant IR9775 seul, en présence d'acide acétique, d'acide chlorhydrique, puis sous UV en fonction de la longueur d'onde

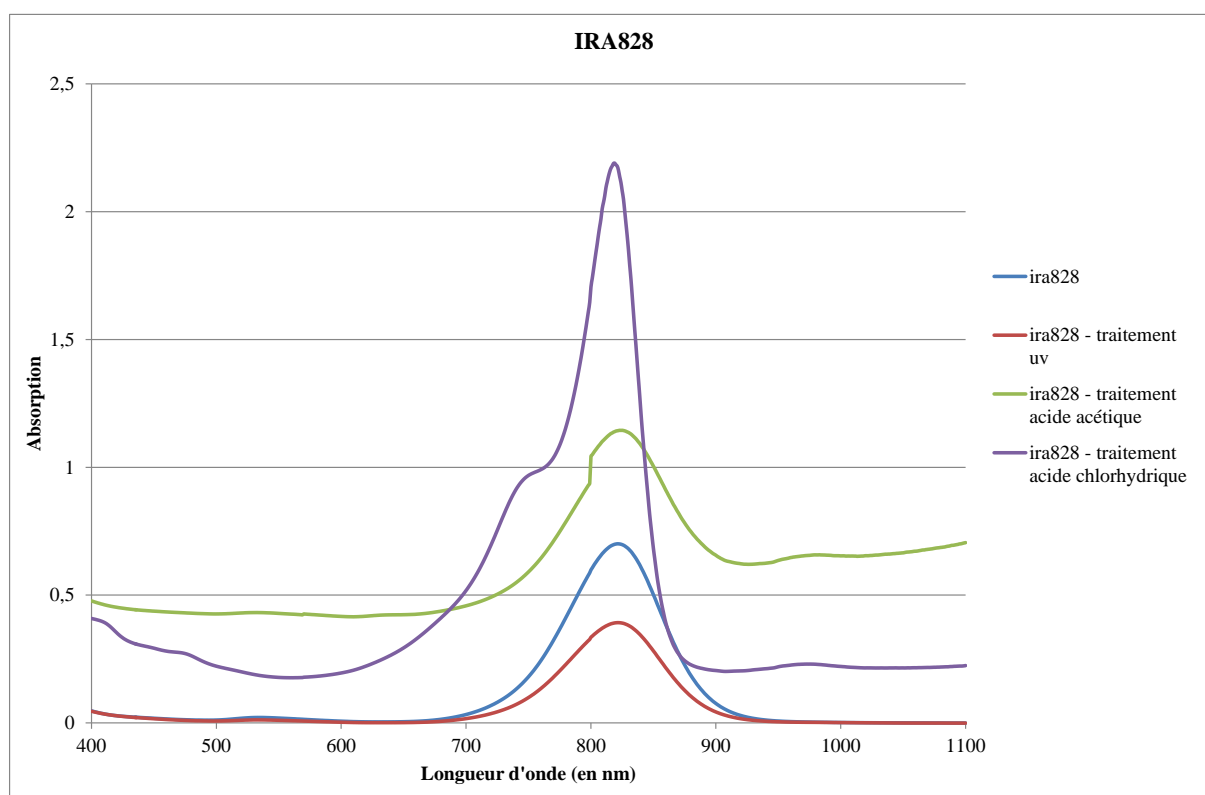


Figure IV-19 : Absorption du colorant IRA828 seul, en présence d'acide acétique, d'acide chlorhydrique, puis sous UV en fonction de la longueur d'onde

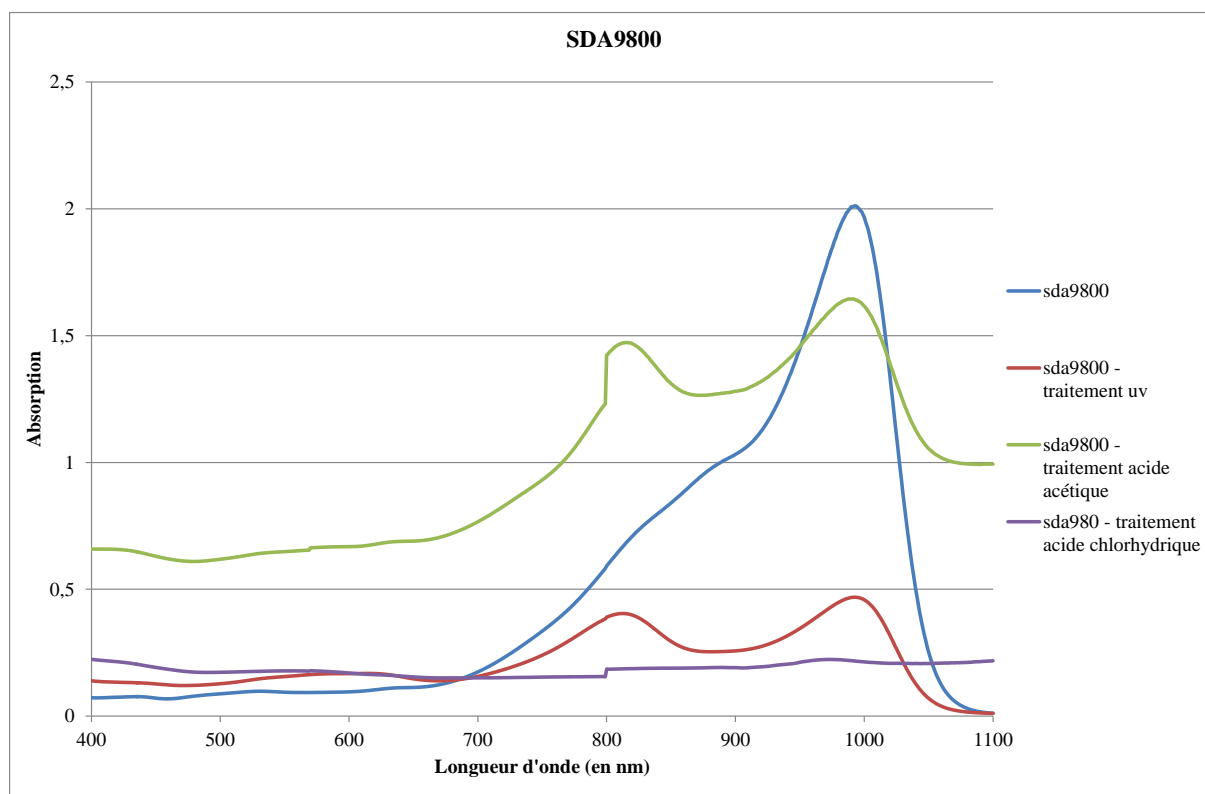


Figure IV-20 : Absorption du colorant SDA9800 seul, en présence d'acide acétique, d'acide chlorhydrique, puis sous UV en fonction de la longueur d'onde

La matrice HCUV, qui nécessite une polymérisation UV ($E=0,6 \text{ J.cm}^{-2}$) est à mettre de côté. En effet, l'exposition des colorants aux UV induit une diminution de l'absorbance, voir une dégradation du colorant (spectre totalement différent de l'initial).

Le vernis HR300 contient quant à lui de l'acide acétique, catalyseur de la chimie sol-gel. Il convient très bien pour certains colorants, mais pas pour le SDA9800 ou l'IRA828.

Des tests complémentaires sont réalisés avec le SDA9800 dans d'autres matrices sol-gel (avec différents acides, d'où les tests avec l'acide chlorhydrique HCl par exemple), mais le même résultat est obtenu.

Il est donc nécessaire de travailler dans des matrices sans acide pour intégrer le colorant SDA9800 dans un vernis à base sol-gel. Les catalyseurs acides peuvent par exemple être remplacés par des catalyseurs basiques (par exemple : le diméthylaminopyridine). Des essais dans ce sens ont été réalisés, mais ils se sont avérés négatifs (aucune filtration IR est observée) : toutes les bases dégradent le colorant SDA9800. Ce colorant est très sensible à son environnement.

Le colorant IR9775, est certes plutôt résistant à l'acide acétique, mais pas totalement, puisqu'il voit son absorption dans le visible augmenter significativement en présence de ce catalyseur. Ce point est rédhibitoire pour le projet, au vu des spécifications optiques attendues dans le visible. Seul le colorant IR9807 n'est pas modifié suite aux traitements à l'acide acétique. La gamme optique du cahier des charges n'étant pas obtenue avec un seul colorant, des moyens de protections des autres colorants doit être développés.

Une voie intéressante pour protéger les colorants des acides ou des bases lors de la synthèse est la nanoencapsulation : les colorants sont encapsulés dans une coque de protection qui les sépare de l'environnement [HON08][XIA14]. Cette voie de synthèse est maintenant étudiée.

III. ENCAPSULATION DES COLORANTS

Comme indiqué précédemment, les colorants sont sensibles à la chimie de leur environnement. L'objectif est donc de diminuer cette influence en protégeant les colorants à l'aide d'une coquille. L'objectif est double :

- Les colorants sont isolés du milieu, et donc protégés des agressions (lors de la synthèse du vernis mais aussi lors de son vieillissement en tant que revêtement),
- L'écorce ainsi formée sera toujours la même, quelle que soit la nature du colorant. Ainsi la matrice contenant le colorant sera compatible avec chaque colorant (i.e. à chaque coupure optique attendue).

La nanoencapsulation permet de créer une capsule de silice autour des particules pour les isoler du reste du milieu. La coque en silice est inerte chimiquement, donc n'agressera pas les colorants, et elle s'intégrera parfaitement au vernis sol-gel, composé lui aussi de silice.

Enfin, il est nécessaire de réaliser des nano-objets, afin d'éviter la diffusion de la lumière observable lorsqu'on intègre des objets de plus de 100nm dans des vernis. En effet, lorsque la taille des particules est de l'ordre de grandeur ou plus grande que la longueur d'onde du rayonnement, la diffusion de Mie se produit. Selon Mie, la quantité d'énergie diffusée vers l'avant est plus importante que dans n'importe quelle autre direction. Lorsque la taille de la particule augmente, la diffusion vers l'avant augmente également (Figure IV-21) [LET12].

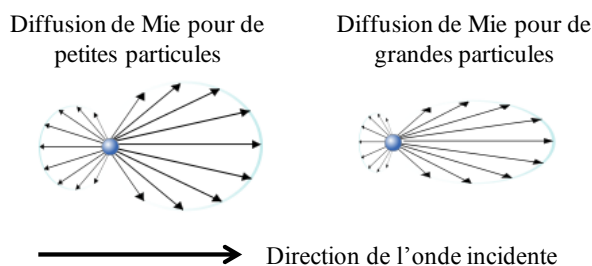


Figure IV-21: Théorie de Mie

1. Théorie

Une possibilité de protection est de créer la coque de silice autour d'un polymère pour lequel le colorant présente une certaine affinité [BIN09]. Cette méthode est illustrée Figure IV-22.

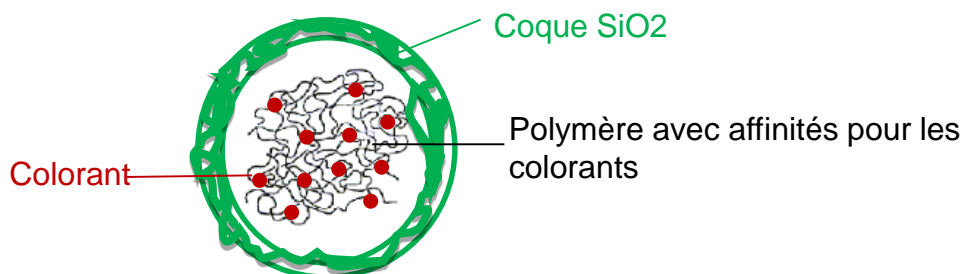


Figure IV-22: Schéma illustrant une coque de SiO_2 autour d'un polymère contenant le colorant

Cette méthode est assez compliquée à mettre en œuvre car le colorant doit être associé et interagir avec un polymère. Cette technique n'est donc pas retenue.

Des recherches bibliographiques ont également permis de mettre en évidence deux techniques résumées sur la Figure IV-23 [CHE08].

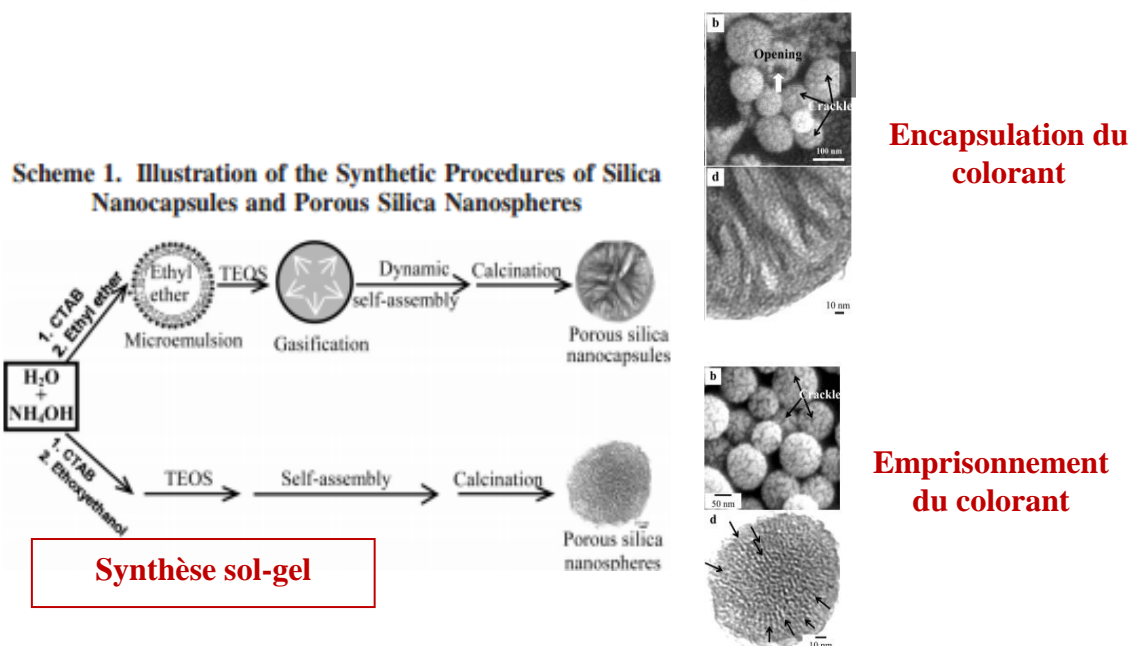


Figure IV-23: Schéma illustrant les deux voies de synthèses sol-gel possibles

Sur cette figure, deux méthodes de protection du colorant sont présentées : l'encapsulation et l'emprisonnement. La première voie est retenue, car elle permet d'encapsuler le colorant, au contraire de la deuxième qui l'emprisonne. Par analogie, l'encapsulation correspondrait à une grille permettant d'interagir avec l'extérieur contrairement à l'emprisonnement qui empêche toute communication. Dans ce second cas, les propriétés optiques sont perdues.

2. Synthèse des nanocapsules

Pour valider le protocole d'encapsulation décrit par H. Chen, des nanocapsules « vides », c'est-à-dire sans colorants, sont synthétisées. Les nanocapsules de silice sont synthétisés à l'aide d'un agent tensio-actif le CTAB-Cetyltriméthylammonium bromide (créations de micelles) et d'éther éthylique comme solvant [CHE08].

Dans un mode opératoire typique, on dissout 0,5g de CTAB dans 70ml de H₂O. Après 0,5mL de solution d'ammoniaque (25~28%) et de 50ml d'éther éthylique sont ajoutés contenant 1%wt de IR9807, le mélange est agité vigoureusement dans un récipient fermé à température ambiante pendant 30min. 2,5mL de TEOS est ensuite ajouté, et le mélange résultant est agité pendant 24h. Un précipité est obtenu. Le produit obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée puis séché à 60°C.

Ensuite, le colorant encapsulé IR9807 est intégré dans le vernis HR300. L'idée est de valider l'intérêt de l'encapsulation sur les propriétés optiques et chimiques du colorant (par comparaison d'un vernis avec colorant pur et encapsulé).

Des nanocapsules sont formées mais la méthode de récupération par filtration n'est pas efficace. Les nanocapsules s'agglomèrent avec les tensio-actifs (le CTAB), et par conséquent elles ne se dispersent pas dans l'eau. La dispersion est nécessaire à son intégration dans le vernis. Une dispersion en phase aqueuse indiquerait le succès de la synthèse. Afin d'éliminer le CTAB, il faudrait calciner le produit final à 550°C ce qui aurait pour conséquence d'éliminer le colorant encapsulé.

Une solution est mise en œuvre pour récupérer des nanocapsules non agglomérées par calcination. Les nanocapsules atteignent alors des tailles de 75nm de diamètre (après caractérisation par DLS : Diffusion Dynamique de la Lumière). Cependant ces nanocapsules ont une dispersibilité faible dans l'eau: des agglomérats apparaissent au-delà d'une concentration de 0,27g/L dans l'eau. Et surtout leur obtention est conditionnée à une calcination ($T > 300^{\circ}\text{C}$) du tensioactif nécessaire lors de leur synthèse, ce qui est totalement incompatible avec l'incorporation de colorants organiques filtrant les IR. En effet, ceux-ci se dégraderaient en même temps que les tensio-actifs.

Afin de faire évoluer le protocole de synthèse des nanocapsules vers un protocole compatible avec l'application visée, des essais d'élimination du tensioactif par des méthodes plus douces sont mis en œuvre : lavages répétés et centrifugation. Malheureusement, la centrifugation ne permet pas de séparer suffisamment les nanocapsules des tensio-actifs, se traduisant par une agglomération lors du passage en phase aqueuse. De même, les lavages répétés à l'éthanol par exemple (adapté au tensio-actif) ne permettent pas d'extraire tout le tensio-actif.

En conclusion, ce mode de synthèse doit être optimisé afin d'éliminer les tensio-actifs.

3. Optimisation de la synthèse

Les nanocapsules sont formées de silice hybride, c'est-à-dire de silice recouverte de fonctions organiques. Une partie des fonctions organiques permet de créer des liaisons électrostatiques favorables avec le colorant, et la deuxième partie des fonctions chimiques, plutôt hydrophile, permet de favoriser la dispersion des nanocapsules dans l'eau. Le but est de récupérer les nanocapsules en évitant de passer par une étape de calcination. Cette synthèse s'appuie sur les connaissances techniques du partenaire du projet, POLYRISE.

a) Protocole

0,44g d'AOT (Dioctyl sodium sulfosuccinate, c'est le tensioactif) sont dissous dans 1mL de 1-butanol. Une fois dissous, Le mélange est ensuite introduit dans un bécher contenant 20mL d'eau distillée, sous une agitation de 450 rpm. Puis le colorant (nous choisissons le IR9807 pour cette étude) dissous dans du DMSO (diméthylsulfoxyde) est ajouté à la solution. Ensuite, 0,2mL d'octyltriéthoxysilane (OCTES) sont introduits dans la solution. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 minutes, toujours à 450 rpm. Enfin, 0,1 mL d'APTES ((3-Aminopropyl)triéthoxysilane) est ajouté, et le mélange final est laissé sous agitation pendant 20 heures. Le produit final est de couleur bleu.

Une certaine quantité de produit est introduit dans des tubes de dialyse. Ces tubes sont fermés des deux côtés avec des clips et trempés dans un bécher d'eau distillée mis sous agitation à faible vitesse. Le bain d'eau distillée est changé toutes les deux heures. Cette procédure permet d'éliminer les produits restants, c'est-à-dire, l'AOT et le DMSO afin de récupérer les nanocapsules contenant le colorant en suspension dans l'eau. Aucune phase de calcination et de dispersion dans l'eau n'est nécessaire.

Des capsules de colorant dispersibles dans l'eau sont obtenues alors que le colorant ne l'est pas naturellement dans l'eau. L'encapsulation est donc un succès de ce point de vue.

b) Caractérisation

Une analyse TEM permet de quantifier la taille des nanocapsules : elles présentent un diamètre de 80-90 nm. Le cliché présenté en Figure IV-24 montre la formation des nanocapsules : un cœur de colorant recouvert d'une écorce dense de silice.

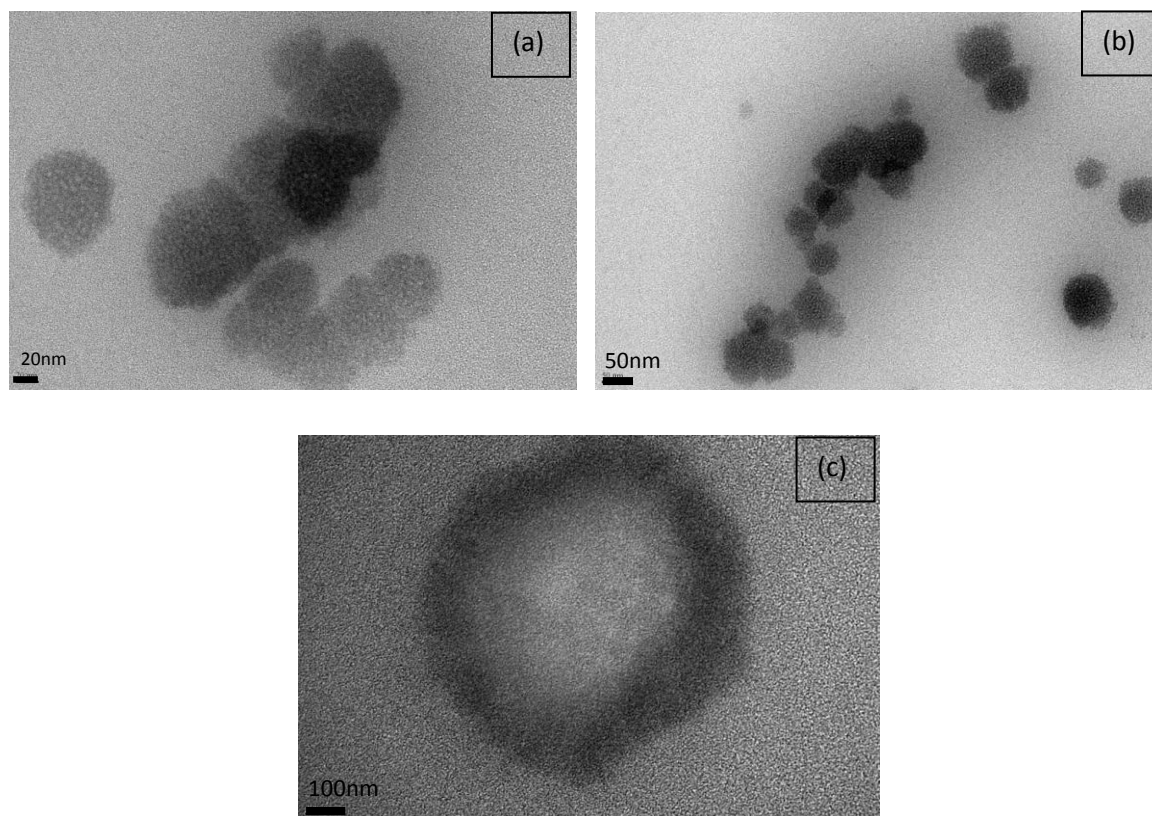


Figure IV- 24 : Clichés TEM des nanocapsules de colorants avec différents grossissements

Une analyse spectroscopique permet de vérifier que la coque de silice ne modifie pas l'absorption IR.

En parallèle, des nanocapsules sont soumises à une irradiation UV (de $0,6 \text{ J.cm}^{-2}$) et à des solutions acides (acétique et chlorhydrique), afin de constater spectroscopiquement la protection apportée par les nanocapsules. Les résultats sont présentés Figure IV-25. Les solutions ont toujours une concentration de 1 mol.L^{-1} .

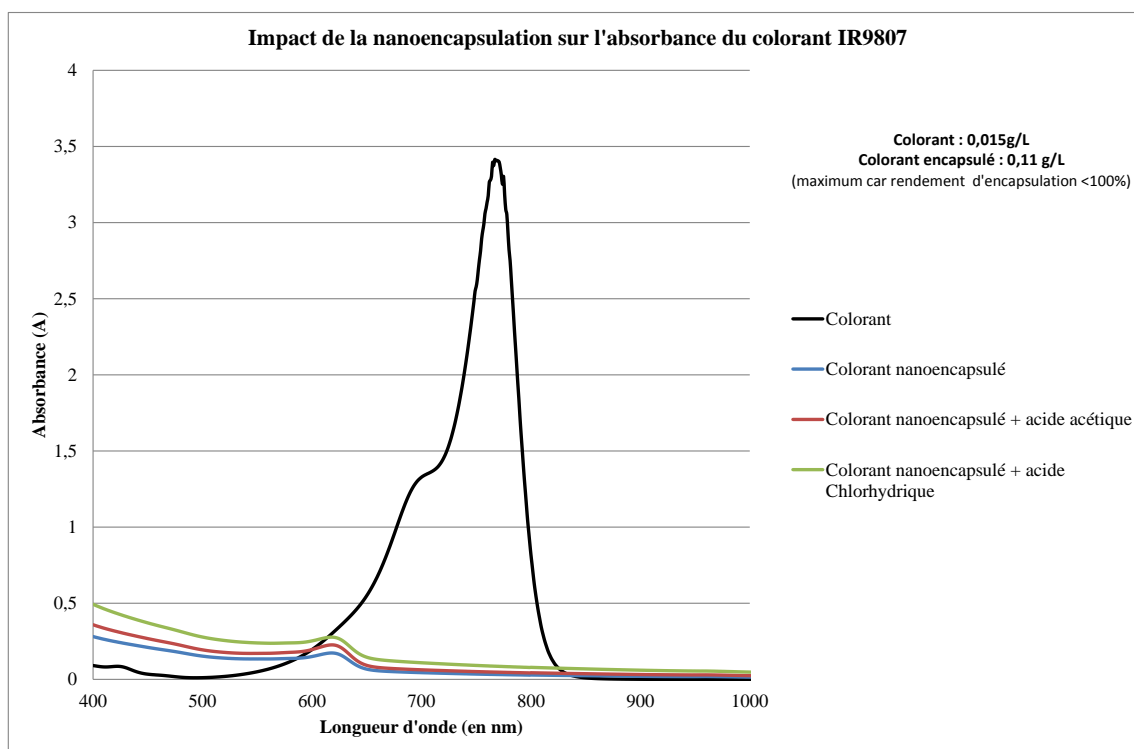


Figure IV- 25 : Absorbance d'IR9807 seul et encapsulé, puis exposé à des solutions acides

Malgré l'encapsulation, l'irradiation UV dégrade toujours le colorant : les nanocapsules ayant initialement une légère teinte bleutée se retrouvent blanches après irradiation. Les mesures d'absorbance confirment cette observation, puisqu'il n'y a plus aucune absorbance.

Le colorant, une fois encapsulé n'absorbe plus les IR. La protection obtenue empêche le colorant d'exprimer son potentiel de filtration dans le NIR.

La fonction de filtration recherchée est perdue après la synthèse. Le rendement d'encapsulation n'est soit pas suffisamment important soit l'encapsulation dégrade la fonction de filtration IR. Des essais complémentaires devront être effectués.

c) Conclusion

La nanoencapsulation est théoriquement une méthode intéressante pour protéger les colorants de leur environnement extérieur, que ce soit pour les introduire dans certaines matrices de vernis acides par exemple, ou pour garantir une meilleure durabilité lors de l'exposition à des environnements agressifs. Cependant la mettre en œuvre de façon efficace n'a pas été possible dans le temps imparti : les rendements sont encore faibles, et surtout le protocole mis en œuvre dégrade la fonction de filtration.

Une optimisation de la méthode d'encapsulation pourrait permettre d'obtenir des résultats plus significatifs que ceux présentés précédemment. La modification de la taille de la capsule obtenue ou de son épaisseur pourrait permettre d'acquérir de meilleur résultat.

CONCLUSION

Après une étude bibliographique sur les possibilités de filtration via des matériaux organiques et inorganiques, quatre colorants organiques et commerciaux ont été retenus : IR9775, IR9807, IRA828 et SDA9800. Ces différents colorants ont été intégrés dans deux types de matrices sol-gel (HCUV et HR300) afin d'étudier leur filtration IR. Des caractérisations des dépôts de ces vernis et de compatibilités des colorants avec la matrice sont analysés par spectrométrie UV.

Les résultats ne permettent cependant pas d'obtenir les valeurs attendues du cahier des charges du projet. En effet, les propriétés de filtration optique se dégrade ou se modifie après intégration du colorant dans le vernis.

Une des solutions envisagées a été la nanoencapsulation des colorants afin de les protéger de leur environnement tout en gardant les propriétés de filtration IR intactes. Malgré l'étude de deux modes de synthèse différents, la fonction de filtration du colorant encapsulé est quand même dégradée.

Aucune des solutions envisagées dans le cadre de ces travaux ne s'est avérée concluante au regard du cahier des charges : soit les colorants ne filtrent pas les longueurs d'onde attendues, soit l'absorption dans le visible est trop importante pour une application sur des capteurs d'image. Pour adresser les problématiques de la microélectronique, seules des solutions inorganiques pourraient être utilisées afin d'obtenir une tenue thermique nécessaire, mais aucune n'existe actuellement sur le marché. Des travaux complémentaires doivent être effectués dans ce sens.

Néanmoins, les revêtements filtrants les IR développés durant cette étude pourront être utilisés dans d'autres domaines que la microélectronique (appareils photo des téléphones mobiles). Le projet a ainsi permis de progresser dans ce domaine et de développer de nouvelles connaissances, notamment sur l'encapsulation de colorants.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse et du projet MICROPLAST était de développer de nouvelles générations de matériaux thermoplastiques et leurs procédés de transformation, pour les applications packaging en électronique.

Notre étude s'est focalisée sur les boîtiers de type QFN (Quad Flat No-lead). Ces boîtiers ont pour principal avantage une bonne dissipation de la puissance fournie. Afin d'obtenir un gain de performance électrique et une réduction de coût, l'utilisation des polymères à cristaux liquides (LCP) est étudiée. Ce thermoplastique a des propriétés se rapprochant des propriétés d'un matériau céramique. Mais il possède aussi certains inconvénients tels qu'une faible force d'adhésion au métal et une anisotropie de ses propriétés mécaniques due à sa structure orientée. C'est pour pallier ces inconvénients que les travaux de cette thèse ont été réalisés.

L'introduction de nanoparticules fonctionnelles dans les LCP permet d'augmenter la fonctionnalité de la matrice (renfort mécanique, grande surface de contact aux interfaces, compatibilité physico-chimique, etc...) et diminuer son anisotropie

Les nano-charges sont cependant difficiles à disperser dans les thermoplastiques, qui plus est dans les LCP qui possèdent des propriétés anisotropes après l'extrusion thermique. Pour cela la fonctionnalisation chimique des nanoparticules est requise afin d'homogénéiser la matrice polymérique.

D'après une étude sur différents modèles, l'augmentation de la permittivité avec l'addition de particules minérales semble inévitable. Nous choisissons comme charges les particules menant à la plus faible augmentation : le dioxyde de silicium (silice) SiO_2 .

Des fonctionnalisations chimiques sont ensuite greffées à la surface des particules de silice afin d'améliorer d'une part l'interaction entre le polymère et la particule, et d'autres part entre le polymère et le cuivre du boîtier. Trois fonctions chimiques sont sélectionnées puis greffées : hydroxyle, phényle et acide sulfonique. Ces fonctionnalisations sont mises en œuvre à l'aide de procédé Sol-Gel. Pour les particules ayant une surface spécifique de $170 \text{ m}^2/\text{g}$, le taux de greffe est de 10% pour les trois fonctions. La stabilité thermique est optimale avec la fonction phényle. Elle se dégrade pour une température supérieure à 400°C . Cette caractéristique est idéale pour une résistance lors de l'extrusion thermique du LCP.

Les charges minérales modifiées sont ajoutées à la matrice LCP lors de son extrusion. Les particules sont le mieux dispersées dans les cas de la fonctionnalisation phényle et de l'acide sulfonique. Elles présentent également les plus petits diamètres : entre 10 et 60 nm.

Les essais de traction et de DMA conduisent au module de Young et au facteur d'anisotropie du matériau. Le Coefficient d'Expansion Thermique (CTE) est déduit de mesures de dilatométrie. Dans une matrice polymère classique, l'ajout de silice induit une diminution du CTE et une augmentation du module de Young. Le contraire est observé avec le LCP. L'ajout de silice a pour effet de changer l'orientation du matériau et ainsi réduire son anisotropie. Le facteur d'anisotropie mécanique est diminué de 25% après l'ajout de nanoparticules de silice (pour un taux de charge de 10%). Les valeurs des propriétés mécaniques dans la direction d'injection et transversale tendent à s'équilibrer. Les fonctionnalisations chimiques ont peu d'effet sur l'anisotropie.

La force d'adhésion, à l'aide de pull test, du composite sur le cuivre est maximale dans le cas d'une matrice chargée à 10% de silice nanométrique (Binzil 40/170) fonctionnalisée phényle. Elle est trois fois supérieure à la force d'adhésion du LCP commercial seul.

En conclusion, le composite LCP mélangé à des particules de silice (de 170 m²/g de diamètre, à un taux de charge de 10%) avec des fonctions phényle semble le plus approprié pour fabriquer des boîtiers électroniques : tenue thermique en accord avec l'application (extrusion thermique), bonne dispersion des particules de silice dans la matrice polymérique et adhésion convenable sur le cuivre du boîtier.

La fiabilité des joints de brasure d'un boîtier QFN à base des différents composites de LCP développés précédemment est évaluée à l'aide du logiciel de simulation thermomécanique Ansys Workbench version 14.0 (Méthode des Eléments Finis FEM). Le modèle utilisé lors de cette étude est le modèle développé par Darveaux. A l'aide de la densité d'énergie de déformation visco-plastique moyennée par le volume des éléments simulés, la méthodologie peut prédire la durée de vie des joints de brasure. Dans cette méthode, le modèle d'Anand est utilisé lors des simulations afin de prendre en compte le comportement plastique et viscoplastique de la brasure.

Nous nous sommes focalisés sur l'étude de boîtiers QFN montés sur carte à l'aide de brasure Sn96.5Ag3Cu0.5 (SAC305). Afin d'établir une référence pour les comparaisons, une première série de simulations est réalisée sur un QFN 7x7 - 32 leads avec les propriétés classiques d'un LCP non modifié. Le résultat obtenu, avec le profil de température [-65°C, 145°C], est de 6624 cycles.

Afin d'évaluer l'influence de la nature du composite à base de LCP sur la durée de vie du boîtier, les propriétés mécaniques et thermiques ainsi que le profil de température sont modifiés. L'augmentation du module de Young du LCP a pour effet de diminuer la durée de vie du QFN alors que l'augmentation du CTE a pour effet d'augmenter sa durée de vie. Avec un profil de température classique de [-45°C, 125°C] la durée de vie du QFN (6624 cycles) augmente par rapport à un profil sévère de [-65°C/145°C] (11562 cycles) avec le même LCP commercial.

Afin d'obtenir des informations sur l'impact des dimensions des boîtiers sur leur durée de vie et donc leur fiabilité, deux autres QFN de tailles différentes sont étudiés : QFN 5x5-20 leads et QFN 10x10-52 leads. Les résultats de simulation montrent que l'évolution des durées

de vie des différents boîtiers avec le module de Young et le CTE ont la même allure quel que soit le boîtier. Nous retrouvons les tendances observées avec le boîtier QFN 7x7 -32 leads. La comparaison montre que plus le boîtier est grand moins il est fiable

Un plan d'expériences (Design of Experiment-DoE) est réalisé pour déterminer les propriétés thermomécaniques optimales d'un boîtier en LCP conduisant à la durée de vie maximale. Les résultats de simulation sont ensuite traités selon la méthode Taguchi pour déterminer les propriétés mécaniques optimales du composite de LCP et ainsi la composition optimale des boîtiers électroniques. Un composite possédant un module de Young de 8,2 GPa et un CTE de 8,7 ppm/K semble conduire à un boîtier fiable de durée de vie élevée. L'ajout de particules de silice fonctionnalisées doit donc modifier les propriétés du LCP en ce sens. Le composite 10% de silice nanométrique (Binzil 40/170) fonctionnalisée phényl a les propriétés se rapprochant le plus de ceux de notre boîtier optimal.

Enfin, différentes possibilités de filtration optiques via des matériaux organiques et inorganiques permettant de développer des capots plastiques à fonction optique intégrée sont étudiées. Plusieurs colorants ont été intégrés dans deux types de matrices sol-gel (HCUV et HR300) afin d'étudier leur filtration IR.

Cependant, quel que soit le colorant et la matrice utilisés, les propriétés de filtration optique se dégradent après intégration du colorant dans le vernis. Une des solutions envisagées a été la nanoencapsulation des colorants afin de les protéger de leur environnement tout en gardant les propriétés de filtration IR intactes. Malgré l'étude de deux modes de synthèse différents, la fonction de filtration du colorant encapsulé est tout de même dégradée.

Ces travaux de thèse, qui ont nécessité l'utilisation d'un large spectre de connaissances aussi bien dans le domaine de la chimie que de l'électronique ont permis de démontrer, la pertinence de l'utilisation de LCP pour la fabrication de boîtiers à cavité pour le domaine de la microélectronique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ABD99] F. Abdelmalek, J.M. Chovelon, M. Lacroix, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, «Optical fibre sensors sensitized by phenyl-modified porous silica prepared by sol–gel», *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 56, n°3, p. 234-242, June 1999
- [ADA10] William Adochio, Gregory T. Gaudet, Daniel E. Rardon, Mark A. Still, "Transparent, colorless infrared radiation absorbing compositions comprising nanoparticles", Patent 2010
- [ADA65] G. Adam, J.H. Gibbs, "On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass forming liquids", *Journal of chemical physics*, Volume 43, 1965, p. 139-146
- [AIH08] K. Aihara, M. J. Chen, and A. Pham, "Development of thin-film liquid crystal polymer surface mount packages for Ka-band applications," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol. 56, no. 9, pp.2111–2117, Sept. 2008
- [AJA03] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun (eds.) *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany (2003), Chap. 2
- [AMA02] M. Amagai, M. Watanabe, M. Omiya, K. Kishimoto, T. Shibuya, "Mechanical characterization of Sn–Ag-based lead-free solders", *Microelectronics Reliability*, vol. 42, pp. 951–966, 2002
- [ANA82] Anand, L, "Constitutive Equations for the Rate-Dependent Deformation of Metals at Elevated Temperatures", *Transaction of the ASME* 104, 12-17, 1982
- [ATK10] Atkins, Peter; de Paula, Julio (2010). "Chapter 17". *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press. p. 622-629
- [AWA11] Awada, A. ; Dept. of Commun. Technol., Darmstadt Univ. of Technol., Darmstadt, Germany ; Wegmann, B. ; Viering, I. ; Klein, A., "Optimizing the Radio Network Parameters of the Long Term Evolution System Using Taguchi's Method", *Vehicular Technology, IEEE Transactions on*, 2011
- [BAN94] C.N. Banwell et E.M. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 4th, 1994
- [BEN89] A.Bendell, J. Disney, W.A. Pridmore, "Taguchi Methods: Applications in World Industry", IFS Publication, 1989)
- [BIN09] Binyang Du, Zheng Cao, Zhenbing Li, Aixiong Mei, Xinghong Zhang, Jingjing Nie, Juntao Xu and Zhiqiang Fan, "One-Pot Preparation of Hollow Silica Spheres by Using Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide) as a Reversible Template", *Langmuir* 2009, 25(20), 12367–12373

- [BON10] Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectrique
- [BOR04] V. E. Borisenko and S. Ossicini, A Handbook on Nanoscience and Nanotechnology, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany - 2004
- [BOR99] Born, Max, et Wolf, Emil, Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light (7th ed.), section 2.3.3, Cambridge University Press (1999)
- [BRO96] W. Brostow, T. Sterzynski, S. Triouleyre, "Rheological properties and morphology of binary blends of a longitudinal polymer liquid crystal with engineering polymers", Polymer, vol.37, p. 1561-1574, 1996
- [BUG07] Bugnicourt, E. ; Galy, J. ; G´erard, J. ; Bou´e, F. ; Barthel, H. Polymer 2007, 48, 949–958
- [BUT67] W.C. Buttermann, W.R. Foster, Structure of Gel-Derived and Quenched Glasses in the Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ System. American Mineralogist, 52 (1967) 884
- [CAL07] Callister (2007): "Materials Science and Engineering - An Introduction," 557-558
- [CAL96] A-S Callard, "Elaboration et caractérisation de couches diélectriques pour l'optique", Ecole centrale Lyon, Thèse 1996
- [CAN96] P. Calane, A. Birman, Y. Carmel, D. Gershon, B. Levush, AA. Sorokin, V.E. Semenov, D. Dadon, L.P. Martin, M. Rosen," A dielectric mixing law for porous ceramics based on fractal boundaries", Journal of applied physics, Volume 80, 1996, p. 3992-4000
- [CHE06] M. J. Chen, A. Pham, N. A. Evers, C. Kapusta, J. Iannotti, W. Kornrumpf, J. Maciel, and N. Karabudak, "Development of multilayer organic modules for hermetic packaging of RF MEMS circuits,"in IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Dig., San Francisco, CA, June 2006, pp. 271–274
- [CHE08] Hongmin Chen, Junhui He ,Huamin Tang and Chunxiao Yan, "Porous Silica Nanocapsules and Nanospheres: Dynamic Self-Assembly Synthesis and Application in Controlled Release", Chem. Mater. 2008, 20, 5894–5900
- [CHO85] N. J. Chou, D. W. Dong, J . Kim and A. C. Liu, J. Electrochem. Soc. 131(10) (1984) 2335
- [COR06] L. Corté. Renforcement des polymères semi-cristallins. Thèse de doctorat de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris, 2006
- [CUL95] E. C. Culbertson, «A new laminate material for high performance PCBs: liquid crystal polymer copper clad films», Electronic Components and Technology Conference, p. 520–523, May 1995

- [DAL00] M. Dalibart et L. Servant, Spectroscopie dans l'Infrarouge, Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, Article p2845, 2000
- [DAR00] Darveaux R., "Effect of Simulation Methodology on Solder Joint Crack Growth Correlation", 50th Electronic Components and Technology Conference, 2000
- [DAR95] Darveaux R., et al., "Reliability of Plastic Ball Grid Array Assembly", Ball Grid Array Technology, J. Lau, McGraw-Hill, New York, 1995, p. 379-442
- [DAR97] Darveaux R., "Solder Joint Fatigue Life Model", TMS Annual Meeting, 1997
- [DEL03] J.-Y. Deletage, "Etude de la durée de vie d'assemblage microélectroniques par l'utilisation de simulations de modèles de dégradation et de circuits intégrés spécifiques de test", Thèse Universités de Bordeaux, 2003
- [EUR15] EURELNET, website « <http://www.eurelnet.com/> »
- [GAO07] X. Gao and al., «Immobilization of antioxidant on nanosilica and the antioxidative behavior in low density polyethylene», Polymer, vol. 48, no. 25, p. 7309-7315, Nov. 2007
- [GIL07] C.S. Gill, B. A. Price, C. W. Jones, «Sulfonic acid-functionalized silica-coated magnetic nanoparticle catalysts», Journal of Catalysis, vol. 251, n°3, p. 145-152, 2007
- [GUO12] Chongshen Guo, Shu Yin, Qiang Dong and Tsugio Sato, "Near-infrared absorption properties of RbxWO3 nanoparticles", CrystEngComm, Issue 22, 2012, 2012
- [HAR00] Charles A. Harper, ed., Modern Plastics Handbook, ISBN 0-07-026714-6, 2000
- [HIJ09] Hajar-Rivera, H.; Juarez Inst. of Technol., Mexico ; Sanchez-Leal, J. ; Valles-Chavez, A., "Improving a soldering process applying the dual response approach to a Taguchi's orthogonal array", Computers & Industrial Engineering, 2009
- [HIN08] Hinkelmann, Klaus and Kempthorne, Oscar , "Design and Analysis of Experiments", 2008
- [HIT05] Hitachi breaks SEM resolution barrier, www.labtechnologist.com, 10 mars 2005.
- [HOW05] M M.R. Howlader, T. Suga, A. Takhashi, "Surface activated bonding of LCP/Cu for electronic packaging", Journal of Material Science 40 (2005) 3177 – 3184
- [JAN11] J.S. Jang, J. Varischetti, G.W. Lee, J. Suhr, «Experimental and analytical investigation of mechanical damping and CTE of both SiO2 particle and carbon nanofiber reinforced hybrid epoxy composites», Composites Part A, vol. 42, n°1, p. 98-103, Jan. 2011
- [LEE03] M.W. Lee, X. Hu, C.Y. Yue, L. Li, K.C. Tam, «Effect of fillers on the structure and mechanical properties of LCP/PP/SiO2 in-situ hybrid nanocomposites», Composite Science and Technology, vol. 63, n°3-4, p. 339-346, Mar. 2003

- [LEN54] Lennuier (R.) et Cojan (J. L.), C. R. Acad. Sc., 1952, 235,1634 et 1953, 236,1146.
COJAN (J. L.), Thèse de Doctorat, Paris, 1953 et Ann. Phys., 1954, 9, 38
- [LET12] J. Letertre-Danczak, Thèse "Caractérisation des aérosols au-dessus des océans à partir des capteurs spatiaux de l'A-TRAIN", Toulouse, 2012
- [LI13] Li Li ; Cisco Syst., Inc., San Jose, CA, USA, "Reliability modeling and testing of advanced QFN packages", Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2013
- [LIA11] Q. Liao, X. Wang, D. Ling, Z. Xiao, et H.-Z. Huang, « Equipment reliability analysis based on the Mean-rank method of two-parameter Weibull distribution », p. 361–364, 2011
- [LIU00] Liu C.-M., Chiang K.-N., "Solder Shape Design and Thermal Stree/Strain Analysis of Flip Chip Packaging Using Hybrid Method", International Symposium on Electronic Materials and Packaging, 2000
- [LIU05] D. Liu, «Taguchi Method for Solving the Economic Dispatch Problem WithNonsmooth Cost Functions», IEE Transactions on power systems, vol. 20, n°4, Nov. 2005
- [LIU15] D. Liu, A.M. Pourrahimi, R.T. Olsson, M.S. Hedenqvist, U.W. Gedde, "Influence of nanoparticle surface treatment on particle dispersion and interfacial adhesion in low-density polyethylene/aluminium oxide nanocomposites", European Polymer Journal, Volume 66, May 2015, Pages 67–77
- [MAE08] H. Mae, M. Omiya, K. Kishimoto, «Influence of SiO₂ Nanoparticles on Mechanical Properties of PP/SEBS Blends at Intermediate and High Strain Rates», Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, vol. 2, no. 2, p. 254-268, 2008
- [MAR03] S. Martin, Mécanismes de Croissance et Propriétés de souches Minces de Silice Hydrogénée Réalisées par Décharge Luminescente à la Pression Atmosphérique, en Mélange Silane, Protoxyde d 'Azote, Azote, Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III. 2003
- [MAX05] J.C. Maxwell Garnett,"Colours in metal glasses and in metallic films", Philos. Trns. R.Soc Lond. A, Volume203, 1905, p.385-420
- [MEI12] Meisheng Zhou, Wenlong Zhang, , Dongyan Ding, Ming Li, "The effect of pretreatment on adhesive strength of Cu-plated liquid crystal polymer (LCP)", Applied Surface Science, Volume 258, Issue 7, 15 January 2012, Pages 2643–2647
- [MIK14] Mikkola E., Murakami G., Marquis G., "Fatigue Life Assessment of Welded Joints by the Equivalent Crack Legth Method", Procedia Materials Science, vol. 3, p. 1822-1827, 2014
- [MUL14] Multi-cb, "Standard FR4 datasheet",2014

- [MYS09] K. Mysore, G. Subbarayan, V. Gupta, et Ron Zhang, « Constitutive and Aging Behavior of Sn3.0Ag0.5Cu Solder Alloy », IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, vol. 32, no. 4, p. 221–232, Oct. 2009
- [NIN14] L. Ning, M. Quinglin, Z. Nan, "Dispersion stabilization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles used for energy-efficient glass coating", Particuology, Volume 17, December 2014
- [NOR09] Florian Norindr, "Study of inorganic materials with near-infrared absorption properties", University of Southampton, PhD Thesis, 2009
- [PHA11] A.-V. Pham, «Packaging with Liquid Crystal Polymer», IEEE Microwave Magazine, vol. 12, no. 5, p. 83–91, Aug. 2011
- [PU12]Z. Pu, H. Tang, X. Huang, J. Yang, Y. Zhan, R. Zhao, X. Liu, «Effect of surface functionalization of SiO₂ particles on the interfacial and mechanical properties of PEN composite films», Colloids and Surfaces A, vol. 415, p. 125-133, Dec. 2012
- [SHI01] Shin Y.-E. et al., "Prediction of Thermal Fatigue Life of Lead-Free BGA Solder Joints by Finite Element Analysis", Materials Transactions, Volume 42, Issue 5, p. 809-813, 2001
- [SPI69] M. A. Spivack. "Determination of the water Vapor Permeability and continuity of ultrathin parylene membranes", J. Electrochem Soc. Nov 1969
- [STO05] Stoeckl, S., Corp. Assembly & Test, Infineon Technol. AG, Regensburg, Pape, H., "Improving the solder joint reliability of VQFN packages", Electronic Packaging Technology Conference, 2005
- [STO05] Stoeckl, S. ; Corp. Assembly & Test, Infineon Technol. AG, Regensburg ; Pape, H., "Improving the solder joint reliability of VQFN packages", Electronic Packaging Technology Conference, 2005
- [SUZ12] Hidetoshi Suzuki, "Process for producing a near infrared cut filter glass", Patent 2012
- [TAG01] G. Taguchi, «Taguchi Methods in LSI Fabrication Process», Statistical Methodology, IEEE International Workshop, 2001
- [TAG87] Taguchi, G., "Jikken keikakuho (3rd ed., Vol I & II)", English translation edited by D. Clausing. System of experimental design, 1987
- [TAK07] K. Takata and A. Pham, "Electrical properties and practical applications of liquid crystal polymer flex," in Proc. 6th Int. Conf. Polytronic, Tokyo, Japan, 2007, pp. 67–72
- [TED14] Tedpella, "Epo-tek data sheet", 2014
- [TIA00] Tian. X.B.; Zeng.Z.M.; Zhang. Tang. B.Y. Chu. P.K. Medium-temperature plasma immersion-ion implantation of austenitic stainless steel. Thin Solid Films, 366, 150-154, 2000

- [TON02] Tong Yan Tee ; STMicroelectronics, Singapore, Singapore ; Hun Shen Ng ; Diot, J.-L. ; Frezza, G. , "Comprehensive design analysis of QFN and PowerQFN packages for enhanced board level solder joint reliability", Electronic Components and Technology Conference, 2002
- [TRA02] B.B. Trasferetti, C.U. Davanzo, R.A. Zoppi, "Infrared reflection-absorption characterization of TiO₂ films on ITO: detection of LO modes", Electrochemistry Communications, Volume 4, Issue 4, April 2002
- [VEC08] Vectra, «Liquid Crystal Polymer (LCP)», June 2008
- [VEC15] <http://www.vectranfiber.com/BrochureProductInformation/MolecularStructure.aspx>
- [WAG97] M. Wagner, "Renforcement des élastomères par les charges : Mobilité moléculaire et spécificité des interactions d'interface siice/caoutchouc styrène-butadiène. PhD thesis, Université de Haute Alsace, 1997
- [WAN01] Wang, Cheng, Becker, Wilde, "Applying Anand model to represent the viscoplastic deformation behaviour of solder alloys", Journal of electronic packaging, Volume 123, p.249, sept. 2001
- [WAN04] Wang. L., Peng. X.. Song, F., Lu. E.. CuL J., Gao. X. and Lu. R.. New near-infrared indocyanines and their spectral properties in Sb, sol-gel. DyeS and Pigments. 61. pp. 103-107, 2004
- [WAR99] Warde J., Wallach E.R., "The Effect of Solder Joint Geometry on Electronic Package Reliability", Proceedings of the SPIE-The International Society for Optical Engineering, 1999
- [WHI90] Robert White, Chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy and its applications, Marcel Dekker, 1990
- [WON13] K. Wongtimnoi, R. Brunel, V. Verrière, Q. Le Piouff, H. Sautel, J.-L. Diot and J.-F. Gérard, « In-situ Fibrillation of Poly(ether ether ketone) in Liquid Crystalline Polymer-based Hybrid Composites », ACCMES 2013, March 2013
- [YE02] H. Ye, M. Lin, C. Basaran, "Failure modes and FEM analysis of power electronic packaging", Finite Elements in Analysis and Design, vol. 38, pp. 601–612, 2002
- [ZHA14] Qiaobao Zhang, Kaili Zhang, Daguo Xu, Guangcheng Yang, Hui Huang, Fude Nie, Chenmin Liu, Shihe Yang, "CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications", Progress in Materials Science 60, 208–337, 2014